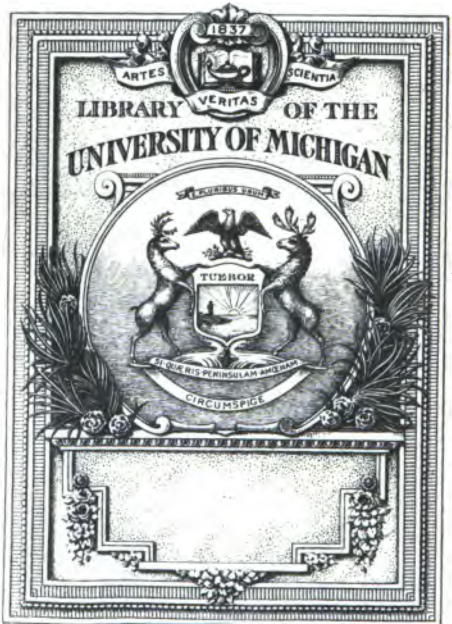

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUÆRIS PENINSULAM AMŒNAM
CIRCUMSPICE

Beitrag zur Erweiterung

der

Probirkunst

durch

ein systematisches Verfahren bei Ausmittelung eines in Erzen, Hütten- und Kunst-Producten befindlichen Gehaltes an

Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth auf trocknem Wege,

von

Carl Friedrich Plattner,

Professor der Hüttenkunde an der Königl. Sächs. Bergakademie, Oberschiedswardein und Oberhüttenamtsassessor zu Freiberg.

Mit einigen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Freiberg, 1849.

Verlag von J. G. Engelhardt.

Vorwort.

Bekanntlich giebt es mehrere Metalle die in ihrem reinen Zustande in den in Probirlaboratorien gewöhnlich vorhandenen Muffel- und Wind- oder Zugöfen wegen ihrer schweren Schmelzbarkeit nicht geschmolzen werden können, und zu diesen gehören auch Kobalt und Nickel. Diese beiden Metalle können demnach nicht, wie manches andre leicht schmelzbare Metall, z. B. Silber, Kupfer, Blei, Zinn etc. durch eine einfache Probe auf trocknem Wege, aus Erzen und Hüttenproducten rein und in Form eines Körnchens ausgeschieden werden. Da aber der nasse Weg zur Ausmittelung eines, in irgend einer Substanz vorhandenen, Kobalt- oder Nickel-Gehaltes für manchen Probirer wieder zu umständlich und zeitraubend ist, so habe ich schon im Jahre

*

1843 im „Bergwerksfreund“ Bd. VI, S. 113 bis 121 ein Verfahren beschrieben, wie man in nickelhaltigen aber kupferfreien Erzen und Hüttenproducten den Gehalt an Nickel auf trocknem Wege bestimmen kann, wenn man das Nickel in Verbindung mit Arsen ausscheidet.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man von den, in der zu probirenden Substanz bereits vorhandenen, oder durch besondere Vorarbeiten erst gebildeten, leicht schmelzbaren Arsenmetallen alle diejenigen, welche mit Arsennickel verbunden und leichter oxydirbar sind, als das Arsennickel selbst, durch ein oxydirendes Schmelzen auf einem flachen Thonscherben in der Muffel eines Probirofens nach ihrer verschiedenen Oxydationsfähigkeit der Reihe nach durch einen Zusatz eines leicht schmelzbaren Glassflusses, welcher geneigt ist, in der Schmelzhitze arsenigsaure Metalloxyde aufzunehmen, verschlacken kann, so dass, wenn die Substanz frei von Kupfer ist, man zuletzt nur eine, in Bezug auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung constante Verbindung von Nickel und Arsen zurück behält, aus welcher sich der Gehalt an reinem Nickel berechnen lässt, Enthält die Substanz aber zugleich auch Kupfer, so bleibt dieses bei einem solchen Ver-

fahren in den meisten Fällen als Schwefelkupfer beim Arsennickel zurück, und man ist genöthigt, zur Bestimmung beider Metalle den nassen Weg mit zu Hülfe zu nehmen, wie ich ihn für die Nickelprobe im „Bergwerksfreund" Bd. VI, S. 119 beschrieben habe.

Obgleich die Probe auf Nickel nach dem von mir früher angegebenen Verfahren, auf den sächs. Silber- und Blaufarbenhüttenwerken sowohl, als auch an andern Orten, in mehreren Fällen Anwendung gefunden hat, so lässt sie doch so manches zu wünschen übrig, namentlich:

1. dass man nicht auch gleichzeitig einen Gehalt an Kobalt, Blei oder Wismuth mit bestimmen kann; 2. dass bei kupferfreien Substanzen ein nachtheiliger Einfluss eines merklichen Gehaltes an Blei oder Wismuth auf das Resultat der Probe nicht ganz zu vermeiden ist, indem leicht eine geringe Menge von dem einen oder dem andern dieser Metalle beim Arsennickel zurück bleibt, welche den Gehalt an Nickel um einige Bruchtheil-Procente erhöhet; und 3. dass man bei kupferhaltigen Substanzen genöthigt ist, die Trennung des Nickels vom Kupfer und die Bestimmung beider Metalle auf nassem Wege vorzunehmen.

Alle diese Uebelstände wurden in der letztern Zeit, in welcher man auf den sächs. Silberhüttenwerken verschiedene Producte erzeugte, die neben mehreren Schwefelmetallen auch mehr oder weniger Nickel und Kobalt an Arsen gebunden enthielten, um so fühlbarer, als stets zur Bestimmung des in diesen Producten befindlichen Kupfer-, Nickel- und Kobaltgehaltes der nasse Weg zu Hülfe genommen werden musste. Ich sah mich daher veranlasst, nachzudenken und Versuche anzustellen, wie die Nickelprobe auf trocknem Wege noch zu vervollkommnen und bei kupferhaltigen Substanzen die Bestimmung des Nickel- und Kupfergehaltes zu vereinfachen und ebenfalls auf trocknem Wege auszuführen, so wie ein vorhandener Gehalt an Kobalt und Blei oder Wismuth nebenbei mit auszumitteln sei.

Da ich nun glaube, diese mir selbst gestellte Aufgabe so weit gelöst zu haben, dass man im Stande ist, in Erzen und Hüttenproducten, die entweder verschiedene Schwefelmetalle, oder Schwefel- und Arsenmetalle, oder freie und an Säuren gebundene Metalloxyde enthalten, oder aus Metallgemischen bestehen, einen Gehalt an Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth quantitativ so weit

zu bestimmen, als es von einer Probe auf trocknem Wege überhaupt verlangt werden kann, so nehme ich, nachdem das Verfahren dabei bereits bei den Freiberger Hütten für die betreffenden Betriebsproben eingeführt ist, keinen Anstand, dasselbe durch gegenwärtiges Schriftchen bekannt zu machen. Auch unterlasse ich nicht, dem Herrn Wagemeister Liebscher und dem Herrn Hüttengehilfen Marhold für die gütige Unterstützung bei den vielen Versuchen auf trocknem Wege, so wie dem Herrn Hütten-Candidaten Th. Richter für die zum Theil übernommenen und mit Genauigkeit ausgeführten Controlproben auf nassem Wege, meinen schuldigen Dank öffentlich auszusprechen.

Der Inhalt vorliegenden Schriftchens zerfällt in zwei Abtheilungen, und zwar: 1. in eine Angabe und resp. Beschreibung der, bei Ausmittelung eines in Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege, erforderlichen Gegenstände, und 2. in die specielle Beschreibung des bei Ausmittelung dieser Metallgehalte anzuwendenden systematischen Verfahrens. Obgleich die in

der ersten Abtheilung vorkommenden Gegenstände als: Wagen, Gewichte, Probirgefässe und sonstige Probirgeräthschaften, so wie die nöthigen Fluss- und Reductionsmittel dem Probirer grösstentheils bekannt sind, so hielt ich es aber doch für nöthig, dieselben in aller Kürze anzuführen und auf ihre, dem Zwecke entsprechende Beschaffenheit besonders aufmerksam zu machen, weil das Gelingen der in Rede stehenden Metallproben mit davon abhängt. Die zweite Abtheilung handelt zunächst von den Grundzügen des systematischen Verfahrens bei Ausmittelung eines Gehaltes an Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth auf trocknem Wege, wenn mehrere der genannten Metalle zusammen vorkommen; hierauf folgt eine Zusammenstellung aller derjenigen Erze und Producte, welche nach diesem Verfahren auf die betreffenden Metalle quantitativ untersucht werden können; an diese Zusammenstellung schliesst sich die specielle Beschreibung des bezeichneten Probirverfahrens an; und endlich ist noch eine vergleichende Uebersicht derjenigen Resultate beigefügt, welche bei der Untersuchung einiger verschieden zusammengesetzter Substanzen, sowohl nach diesem Verfahren, als auch zur

Controle auf nassem Wege, sich herausgestellt haben.

Seit dem man aus Gründen, auf die ich hier nicht einzugehen habe, es von mehreren Seiten vorzieht, das Wasser, welches nach der atomistischen Theorie von Berzelius aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet worden ist, lieber aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten, und man desshalb das Atomgewicht des Wasserstoffs doppelt so gross annimmt, als es von Berzelius angenommen worden ist, geschieht dies der Consequenz wegen auch bei anderen Verbindungen, wie z. B. bei einer Verbindung von 1 Atom Kalium und 2 Atomen Chlor oder Brom oder Jod, nachdem schon längst das Kaliumoxyd (Kali) aus 1 Atom Kalium und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet worden ist, so dass also der Begriff von Atom und Aequivalent zusammenfällt. Da nun das Arsen ebenfalls zu denjenigen einfachen Stoffen gehört, von denen 2 Atome ein Aequivalent ausmachen, so ist in gegenwärtigem Schriftchen, in welchem verschiedene Arsenmetalle, so wie arsenigsaure und arsensaure Metalloxyde nach ihrer

chemischen Zusammensetzung bezeichnet werden, das Atomgewicht für das Arsen auch doppelt, und daher mit dem Aequivalent desselben übereinstimmend angenommen worden.

Freiberg, im März 1849.

Der Verfasser.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Die bei Ausmittelung eines in Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege erforderlichen Gegenstände betreffend.

Seite.

I. Wagen und Gewichte 1

II. Probir-Oefen 5

III. Probir-Gefässe und sonstige Geräthschaften . 7

A. Thongefässe, und zwar

1. Röstscherben, ... 8

2. Probirtuten 9

3. Gaarscherben 10

B. Kohlenkapellen . . . . . . —

C. Verschiedene andere Probir-Geräthschaften 14

IV. Fluss- und Reductionsmittel und sonstige Zuschläge 15

1. Schwarzer Fluss, ... —

2. Boraxglas, ... 16

3. Kochsalz, ... 17

4. Kohlensaures Ammoniak 18

5. Kolophonium, ... —

6. Metallisches Arsen 19

7. Metallisches Eisen 20

8. Metallisches Blei . . . . . . —

Zweite Abtheilung.

Systematisches Verfahren bei Ausmittelung eines Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege.

Seite.

Aequivalente oder Atomgewichte der in dieser Abtheilung vorkommenden Metalle etc. . . 21

I. Grundzüge des Verfahrens bei Ausmittelung eines Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege 22

1. Ueber die Bestimmung eines vorhandenen Blei- oder Wismuth-Gehaltes . 23
2. Ueber das Verhalten des Arseneisens bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben . . 28
3. Ueber die constante Verbindung des Viertel-Arsenkobalts u. deren Verhalten bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben . 32
4. Ueber die constante Verbindung des Viertel-Arsennickels und deren Verhalten bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben . 44
5. Ueber das Verhalten des Arsenkupfers auf dem Gaarscherben und Bestimmung des Kupfergehaltes 50

II. Verzeichniß derjenigen Erze und Producte, welche nach dem sub III. beschriebenen Verfahren auf trocknem Wege quantitativ auf Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth untersucht werden können 53

Seite.

III. Beschreibung des systematischen Verfahrens zur Ausmittelung des in Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege 56

1. Das Rösten derjenigen Substanzen, welche Schwefelmetalle oder schwefelsaure Metalloxyde enthalten 59

2. Das Arseniciren oder die Umänderung der, entweder beim Rösten gebildeten, von Säuren freien und resp. basisch arsensauren Metalloxyde des Kobalts, Nickels, Kupfers und Eisens, oder der in andern von Schwefelmetallen u. schwefelsauren Metalloxyden freien Substanzen, sowohl im regulinischen als im oxydirten Zustande vorhandenen, genannten Metalle in Arsenmetalle . . . 66

3. Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle zu einem Ganzen und Ausscheidung des Bleies oder Wismuthes als ein für sich bestehendes Product, durch Schmelzung mit geeigneten Zuschlägen 70

4. Trennung des Arseneisens und des Zinks von den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers durch ein oxydirendes Schmelzen auf dem Gaarscherben 77

5. Entfernung des, bei den vom Eisen befreieten Arsenmetallen, noch im Ueberschusse vorhandenen Arsens durch Verflüchtigung 81

6. Abscheidung des Arsenkobalts vom Ar-

Seite.
sennickel und Arsenkupfer und Bestimmung des Kobaltgehaltes . . 84
7. Abscheidung des Arsennickels vom Arsenkupfer 87
8. Verflüchtigung des Arsens vom Kupfer und Bestimmung des Kupfer- und Nickelgehaltes 94
IV. Vergleichende Uebersicht der, bei der Untersuchung verschiedener Substanzen auf nassem und trocknem Wege sich herausgestellten Resultate 103

Erste Abtheilung.

Die bei Ausmittelung eines in Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei-, oder Wismuth-Gehaltes auf trockenem Wege erforderlichen Gegenstände betreffend.

I. Wagen und Gewichte.

Zum Abwiegen der zu einer Probe nöthigen Quantität von irgend einer zu probirenden Substanz, so wie zum Auswiegen der durch die Probe ausgebrachten Metallkörner, die nur bis auf 0,1 Pfund (Probirgewicht) ausgewogen zu werden brauchen, bedarf man eine Hebelwage mit doppelten Schalen, wie eine solche als Einwiegewage oder Vorwage in jedem Probirlaboratorium zu finden ist. Sie muss so empfindlich sein, dass sie bei einer Belastung von circa 30 Grammen, auf jedem Arme, wenigstens noch

3 Milligrammen mit einem deutlichen Ausschlag angiebt.

Will man das Gewicht des durch die Probe ausgebrachten Metallkornes noch genauer auswiegen, oder fühlt man sich veranlasst, die Substanz ausser auf Kobalt, Nickel, Kupfer etc. nebenbei auch auf Silber oder Gold zu probiren, so hat man noch eine zweite Wage, eine sogenannte Kornwage nöthig, die bei einer Belastung von ungefähr 3 Grammen, auf jedem Arme, 0,1 Milligramme mit einem hinreichend deutlichen Ausschlag angiebt. Sie muss sich, zur Abhaltung von Staub und Luftzug, unter einem Glasgehäuse befinden.

Ausser diesen beiden Wagen gebraucht man auch eine gewöhnliche Handwage, die eine Belastung von ein oder zwei Pfunden verträgt. Sie dient hauptsächlich zum Abwiegen von Salpeter und Weinstein zur Bereitung des schwarzen Flusses, zum Abwiegen der Bestandtheile für anzufertigende Kohlenkapellen etc.

Als Probirgewicht bedient man sich am zweckmässigsten eines verjüngten Centnergewichtes, entweder aus Silber oder Messing, oder, wenn man eine Oxydation der einzelnen Gewichtsstücke vermeiden will, am besten aus Platin gefertigt, von welchem der Centner etwa (wie es z. B. bei den sächsischen Hüttenwercken der Fall ist) 3,750 Grammen schwer, in 100 Theile oder Pfunde, das Pfund wieder in 100 Theile oder Pfundtheile und ein Pfund-

theil in zweimal 0,5 Pfundtheile getheilt ist, und die kleinsten Unterabtheilungen aus Federmark angefertigt sind.

Da indessen an manchen andern Orten zum Auswiegen der Silberkörner noch ein Probircentner üblich ist, welcher in 100 Pfunde, das Pfund in 2 Mark oder 32 Lothe, und daher die Mark in 16 Lothe und das Loth wieder in Viertel- oder Achtel-Lothe eingetheilt ist, so will ich hier eine vergleichende Uebersicht beifügen, aus welcher sich ergiebt, wie viel irgend ein gefundner Gehalt nach Pfunden oder Pfundtheilen, des 100pfündigen Probircentners, Marken oder Lothen des 110pfündigen Probircentners entspricht,

	Die Abtheilungen des Probircentners betragen						
	nach dem 100pfündigen Centner			nach dem 110pfündigen Centner			
	Pfund.		Pfundtheile.	Mark,	Loth.		Loth.
1 Ctr.	100 „	=	10000	220 „	— „	=	3520 „
	90 „	=	9000	198 „	— „	=	3168 „
	80 „	=	8000	176 „	— „	=	2816 „
	70 „	=	7000	154 „	— „	=	2464 „
	60 „	=	6000	132 „	— „	=	2112 „
	50 „	=	5000	110 „	— „	=	1760 „
	40 „	=	4000	88 „	— „	=	1408 „
	30 „	=	3000	66 „	— „	=	1056 „
	20 „	=	2000	44 „	— „	=	704 „
	10 „	=	1000	22 „	— „	=	352 „
	9 „	=	900	19 „	12,8 „	=	316,8 „
	8 „	=	800	17 „	9,6 „	=	281,6 „

Die Abtheilungen des Probircentners betragen									
nach dem 100pfündigen Centner				nach dem 110pfündigen Centner					
Pfund.			Pfundtheile.	Mark,		Loth.			Loth.
7	„	=	700	15	„	6,4	„	=	246,4
6	„	=	600	13	„	3,2	„	=	211,2 „
5	„	=	500	11	„	—	„	=	176,0 „
4	„	=	400	8	„	12,8	„	=	140,8 „
3	„	=	300	6	„	9,6	„	=	105,6 „
2	„	=	200	4	„	6,4	„	=	70,4 „
1	„	=	100	2	„	3,2	„	=	35,2 „
0,9	„	=	90	1	„	15,68	„	=	31,68 „
0,8	„	=	80	1	„	12,16	„	=	28,16 „
0,7	„	=	70	1	„	8,64	„	=	24,64 „
0,6	„	=	60	1	„	5,12	„	=	21,12 „
0,5	„	—	50.	1	„	1,60	„	=	17,60 „
0,4	„	=	40	—	„	14,08	„		
0,3	„	=	30	—	„	10,56	„		
0,2	„	=	20	—	„	7,04	„		
0,1	„	=	10	—	„	3,52	„		
0,09	„	=	9	—	„	3,168	„		
0,08	„	=	8	—	„	2,816	„		
0,07	„	=	7	—	„	2,464	„		
0,06	„	=	6	—	„	1,112	„		
0,05	„	=	5	—	„	1,760	„		
0,04	„	=	4	—	„	1,408	„		
0,03	„	=	3	—	„	1,056	„		
0,02	„	=	2	—	„	0,704	„		
0,01	„	=	1	—	„	0,352	„		
0,005	„	=	0,5	—	„	0,176	„		

Für die Verwandlung der Pfunde oder Pfundtheile des 100pfündigen Probircentners in Marke

oder Lothe des 110pfündigen Probircentners möge folgendes Beispiel zur Erläuterung dienen:

Gesetzt, man hätte ein aus 1 Probircentner Erz erhaltenes Silberkorn ausgewogen, und es 583,5 Pfundtheile schwer gefunden, so schreibe man den Betrag der einzelnen auf der Wage liegenden Gewichtsstücke unter einander und die Werthe an Probirlothen, wie sie in der vergleichenden Uebersicht angegeben sind, darneben; in der Summe findet sich dann der Gehalt, nämlich,

nach dem 100pfündigen Centner:				nach dem 110pfündigen Centner:
500 Pfundtheile	=	11 Mark	- Lth.	oder 176,000 Lth.
80 „	=	1 „	12,160 „	28,160 „
3 „	=	— „	1,056 „	1,056 „
0,5 „	=	— „	0,176 „	0,176 „
583,5 Pfundtheile	=	12 Mark	13,392 Lth.	oder 205,392, Loth.

II. Probir-Oefen.

Unumgänglich nöthig ist ein Muffelofen, der entweder auf Holzkohlen- oder auf Steinkohlenfeuerung eingerichtet ist. Er muss so beschaffen sein, dass in der Muffel leicht eine Temperatur von circa 1200° Cels. hervorgebracht werden kann, bei welcher Kupfer schmilzt; ferner muss die Muffel selbst wenigstens so gross sein, dass in ihr 4 bis 6 Probirtuten, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, bequem Platz finden; auch muss der Muffelofen sich unter einer gut ziehenden Esse befinden,

damit die gasförmigen Verbrennungsproducte sowohl, als auch die während des Probirens zuweilen entstehenden Dämpfe der in erhöheter Temperatur flüchtig werdenden Körper sofort Abzug finden.

Diejenigen Muffelöfen, welche mit Holzkohlen geheizt werden, sind zu bekannt, als dass es nöthig wäre, ihre Einrichtung hier speciell zu beschreiben; übrigens findet sich auch in jedem Lehrbuche der Probirkunst das Nähere darüber mitgetheilt. Was die auf Steinkohlenfeuerung eingerichteten Muffelöfen betrifft, wie man dergleichen zur Ersparung an Holzkohlen auf den sächsischen Silber- und Blaufarbenhüttenwerken anwendet, so habe ich die Einrichtung eines solchen Ofens im Jahrbuche für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1842, S. 1 ff. beschrieben und durch Zeichnungen erläutert; auch hat Bodemann in seiner trefflichen „Anleitung zur berg- und hüttenmänischen Probirkunst“ diese Beschreibung S. 23 mit aufgenommen so wie die dazu erforderliche Zeichnung den andern diesem Werke angehörigen Zeichnungen beigefügt.

Ist man mit einem Muffelofen versehen, welcher die angegebenen Bedingungen erfüllt, so gebraucht man einen besondern Zug- oder sogenannten Windofen für die Proben selbst nebenbei nicht. Ist dagegen der Muffelofen von zu kleinen Dimensionen, so dass Probirtuten in ihm keinen Platz finden, so ist noch ein dem Zweck entsprechender kleiner Zugofen zu Schmelzungen in Probirtuten erforderlich,

der sich unter einer gut ziehenden Esse befindet, damit die gasförmigen Verbrennungsproducte und die beim Schmelzen entweichenden Dämpfe sogleich Abzug finden. Uebrigens ist es in jedem Falle von Vortheil, einen solchen Ofen zu haben, weil er zu verschiedenen andern Zwecken gebraucht werden kann, z. B. zum Brennen der Kohlenkapellen, zur Bereitung des Boraxglases etc.

Die Einrichtung eines solchen Ofens kann als bekannt vorausgesetzt werden, und zwar um so mehr, als sie fast in jedem Lehrbuche der Probirkunst beschrieben ist. Nur ist zu bemerken, dass die Dimension eines solchen Ofens wenigstens von einer solchen Grösse sein muss, dass man 6 Probirtuten auf einmal einsetzen kann, und dass sich in ihm in Zeit von $^1/_2$ Stunde eine Temperatur hervorbringen lässt, bei welcher in jeder der Probirtuten 1 Probircentner Kupfer unter einer leichtflüssigen Schlacke vollkommen in Fluss kommt.

Ausser diesen Probiröfen gebraucht man noch eine Sandkapelle zur Vorbereitung der Masse für Kohlenkapellen, zum Abdampfen der von Schwefelsäure befreieten Kochsalzlösung etc., wie sie aus der Chemie bekannt ist.

III. Probirgefäße und sonstige Geräthschaften.

A. Thongefässe.

Im Allgemeinen ist Rücksicht darauf zu nehmen, dass zu den thönernen Probirgefässen ein durch

Schlämmen vorbereiteter Thon verwendet werde, der eine genügende Feuerbeständigkeit besitzt, damit die daraus gefertigten Gefässe, nach hinreichend starkem Brennen, die Eigenschaft haben, der Einwirkung alkalischer Flussmittel zu widerstehen und jeden raschen Temperaturwechsel zu ertragen ohne Risse zu bekommen.

Zeigt sich ein hierzu disponibler, sonst guter, möglichst eisenfreier Thon nicht feuerbeständig genug, so muss er mit einer entsprechenden Menge von Quarz versetzt werden, welchen man zu diesem Behuf brennt, d. h. bis zum Rothglühen erhitzt, in Wasser ablöscht und dann durch Zerreiben oder Mahlen in einen hinreichend fein zertheilten Zustand versetzt.

Man hat folgende Thongefässe nöthig:

1. Röstscherben, 2. Probirtuten und 3. Gaarscherben.

Obgleich diese Gefässe in jedem Lehrbuche der Probirkunst beschrieben sind, und in einem solchen zugleich angegeben ist, wie sie angefertigt werden, so wird es doch nicht als überflüssig erscheinen, wenn hier einiges über ihre Form und Grösse gesagt wird.

1. Röstscherben. Zum Rösten der auf Kobalt, Nickel, Kupfer etc. zu probirenden Substanzen gebraucht man selten besondere Röstscherben; man wendet gewöhnlich die zu Silber- oder Goldproben erforderlichen Ansiedescherben an, die in einer me-

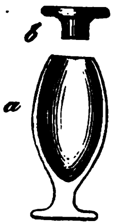
tallenen Form (Scherbenfutter) geschlagen oder gepresst werden und die die Form beistehender Figur 1 besitzen, welche einen senkrechten Durchschnitt eines solchen Scherbens vorstellt. Sie müssen oben einen Durchmesser von $2^{1}/_{2}$ Zoll und eine Höhe von $1^{1}/_{8}$ Zoll haben. Ihre schalenartige Vertiefung muss in der Mitte in senkrechter Richtung von der Höhe des Randes weg, wenigstens — $^{5}/_{8}$ Zoll betragen und die Fläche, welche die Vertiefung bildet, muss ganz glatt sein.

Fig. 1.



2. Probirtuten. Diese Thontiegel werden zu Schmelzungen der zu probirenden Substanzen mit alkalischen Flussmitteln, so wie zu andern Zwecken verwendet. Sie haben eine Form, wie sie von nebenstehender Figur 2a bezeichnet wird, welche einen senkrechten Durchschnitt vorstellt. Die ganze Höhe beträgt $4^{1}/_{2}$ Zoll; der innere Raum ist $3^{3}/_{8}$ Zoll hoch und in der Mitte $1^{7}/_{8}$ Zoll weit, und die Mündung hat $1^{1}/_{4}$ Zoll im Durchmesser. Von oben herein ist die geschlossene Wand, welche den Raum begrenzt, — $^{1}/_{10}$ Zoll und weiter unten, wo die schmelzende Probe längere Zeit mit derselben in Berührung ist, — $^{1}/_{8}$ bis $^{1}/_{4}$ Zoll stark. Sie werden auf der Drehscheibe nach einer Chablone aus freier Hand gedreht.

Fig. 2.



Als Deckel für eine solche Probirtute dient der

Fuss einer schon gebrauchten Tute, welche man mit dem Hammer so abschlägt, dass noch ein kleiner Theil der Dünnung daran bleibt, wie es die Eigur 2b andeutet.

3. G a a r s c h e r b e n. Zur Trennung verschiedener Arsenmetalle von einander gebraucht man flache Thonscherben. Man wendet entweder besonders geformte Scherben an, wie Figur 3 einen solchen im Durchshnitt vorstellt, die oben einen Durchmesser von 2 Zoll haben, und in einer metall'nen Form geschlagen oder gepresst merden, oder man wendet auch häufig nur die Wände der Probirtuten an, indem man sich sogleich aus einer Tute zwei Gaarscherben fertiget. Um dies zu bewerkstelligen, legt man die dazu bestimmte Probirtute auf den Amboss und klopft, während man die Tute mit der einen Hand festhält, mit der schmalen Bahn des Hammers zuerst behutsam auf den obern dünnen Theil, bis die Tute einen Riss bekommen hat; hierauf klopft man auf den untern stärkern Theil so lange, bis der Bauch der Tute sich in zwei Hälften getheilt hat; jeder dieser beiden Hälften giebt man dann mit Hülfe einer Zange die Form, wie sie von nebenstehender Figur 4 angedeutet wird.

Fig. 3.



Fig. 4.



B. Kohlenkapellen.

Zur Entfernung des bei manchen Arsenmetallen im Ueberschusse vorhandenen Arsens bedarf man

Kapellen, die aus schwer verbrennlicher Kohle bestehen. Man kann sich zwar im Nothfalle Kohlenkapellen sehr leicht auf die Weise anfertigen, dass man aus gut ausgebrannter möglichst dichter Holzkohle, die frei von Rissen ist, mit Hülfe einer kleinen Säge und eines Messers 1 Zoll hohe und $1^1/_2$ Zoll starke Prisma's schneidet, deren Endflächen durch den Querschnitt der Fasern gebildet werden, so dass man dann nur noch auf einer der beiden Endflächen mit dem Messer eine halbkugelförmige Vertiefung auszuschneiden braucht, die etwa — $^1/_2$ Zoll tief ist,

Fig. 5.



wie es von nebenstehender Fig. 5 angedeutet wird. Dergleichen Kapellen lassen sich recht gut anwenden, sobald die darauf zu behandelnde Probe nicht lange im Feuer zu stehen braucht, sie halten aber, wegen ihrer zu leichten Zerstörbarkeit in der Muffel, wo der Sauerstoff der eintretenden atmosphärischen Luft auf sie lebhaft einwirkt, nicht aus, wenn die Probe längere Zeit auf ihr verweilen soll. Es ist daher immer zweckmässiger, wenn man sich Kohlenkapellen aus einer schwer verbrennlichen Kohle darstellt, welches auf folgende Weise geschieht:

Man verschafft sich als Material dazu eine entsprechende Quantität guter Coaks, die bei ihrer Prüfung auf einem Röstscherben in der roth glühenden Muffel nur wenige Procente Asche hinterlassen, oder man bereitet sich dieselben aus gut backenden und wenig Asche gebenden Steinkohlen in einem

Hessischen Tiegel selbst, lässt sie zu einen möglichst feinem Pulver zerreiben, und dabei von Zeit zu Zeit das Feine von dem Groben durch ein Haarsieb trennen. Je feiner das Pulver hergestellt wird, um so dichter und besser fallen auch die Kapellen aus. Will man nun Kapellen daraus fertigen, so schmelzt man 1 Gewichtstheil Schwarzpech in einer eisernen Reibschale, die man auf eine Sandkapelle stellt, bei einer Temperatur ein, die gerade nur so hoch ist, als sie das Pech zum Flüssigwerden verlangt. Mittlerweile wiegt man die 4fache Gewichtsmenge Coakspulver ab, trägt hiervon in das flüssige Pech, unter fortwährendem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, nach und nach so viel ein, bis eine ganz steife Masse entstanden ist, in die sich kein Coakspulver mehr einrühren lässt. Man hebt nun die Reibschale aus der Kapelle und stellt sie zum Erkalten hin. Ist die in der Schale befindliche Masse vollständig erkaltet, so zerreibt man sie zu Pulver, mengt das übrige Coakspulver darunter und lässt das Ganze ein Paar Mal durch ein Haarsieb laufen, damit eine vollkommene Mengung bewirkt wird, was eine Hauptbedingung mit ist. Hierauf setzt man die Reibschale wieder auf die heisse Sandkapelle und wartet so lange, bis die zubereitete Masse durch und durch eine erweichte Beschaffenheit angenommen hat, und ganz schwach dampft.

Aus der so vorbereiteten Masse, die man noch fort warm stehen lässt, schlägt man sich nun in

der vorher erwärmten Kapellenform (gewöhnlich Kapellenfutter genannt), die für Aschkapellen zum Cupelliren des Silbers aus Messing, für Kohlenkapellen aber besser aus Eisen besteht, nach dem als bekannt vorauszusetzenden Verfahren, Kapellen von

Fig. 6.



der Form nebenstehender Fig. 6, welche einen senkrechten Durchschnitt einer solchen Kapelle vorstellt. Wenn dergleichen Kapellen unten circa $1^1/_4$ Zoll und oben $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser breit und 1 Zoll hoch sind, so entsprechen sie, in Bezug auf ihre Grösse, den Anforderungen vollkommen. Zur Verkohlung des jetzt als Bindemittel dienenden Pech's schichtet man die vollkommen harten Kapellen in einen hessischen, oder andern festen Thontiegel, setzt diesen mit einem Deckel verdekt, in einen kleinen Wind- oder Zugofen, und erhitzt den Tiegel ganz allmälig von unten nach oben bis zum schwachen Glühen. Das Bindemittel vorkohlt dabei unter starker Entwickelung von brennbaren Gasen, die sich entzünden und mit russiger Flamme verbrennen, und hinterlässt eine Kohle, die mit dem Coakspulver eine feste Masse bildet. Entweicht kein brennendes Gas mehr, so hebt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn verdeckt erkalten, und nimmt die Kapellen heraus. Hat man sie mit aller Vorsicht geglühet, so sind sie völlig frei von Blasenräumen, klingen, wenn man sie z. B. auf den Tisch wirft, und können zu dem oben angedeuteten Zwecke meh-

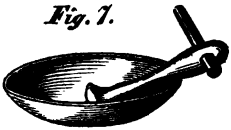
rere Male angewendet werden. Ist die Verkohlung des Bindemittels aber zu rasch erfolgt, so haben sich in Folge der zu heftigen Gasentwickelung hie und da Blasenräume gebildet, die, wenn sie sich nicht blos am Rande der Kapelle befinden, dieselbe als unbrauchbar bezeichnen.

C. Verschiedene andere Probirgeräthschaften.

Hierher gehören hauptsächlich folgende:

Ein Paar an Grösse verschiedene Hämmer; ein Amboss; eine eiserne Reibschale von circa 10 Zoll Durchmesser nebst eiserner Reibkeule, zum Feinreiben der zu probirenden und andern Substanzen,

Fig. 7.



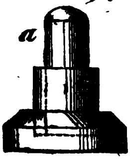
von der Form nebenstehender Fig. 7, die auf eine, mit einer der Schale entsprechenden Vertiefung versehene, hölzerne Unterlage gestellt wird; ein kleiner eiserner Mörser, von circa 4 Zoll Durchmesser zum Aufreiben der Röstproben und zu andern Zwecken, von

Fig. 8.



der Form Fig. 8; ein Stahlmörser, wie man einen solchen zum Zerkleinen harter Mineralien gebraucht, von der Form nebenstehender Fig. 9, dessen massiver Cylinder a einen Durchmesser von circa — $^3/_4$ Zoll hat und $1^3/_4$ Zoll hoch ist; ein mit aufgebogenem Rande und einem eisernen Stiel versehenes Eisenblech nebst eisernen Spatel zum Trocknen der zu probiren-

Fig. 9.



den Erze; ferner: eine Metallschere, verschiedene Feilen, Siebe von Metalldraht- und Haargeflechten, sowie verschiedene Probirklüfte und Pincetten, kleine Löffel von Messing, einen Röstspatel, ein gestieltes Eisenblech, um heisse Röstscherben darauf setzen zu können etc. Auch ist zum Reinigen von Kochsalz eine grosse Porzellanschale und ein Filtrirgestell nebst Glastrichter erforderlich.

Es würde überflüssig erscheinen, alle diese Geräthschaften zu beschreiben, da dieselben grösstentheils in den Lehrbüchern der Probirkunst näher beschrieben oder aus der Chemie bekannt sind.

IV. Fluß- und Reductions-Mittel und sonstige Zuschläge.

1. ***Schwarzer Fluss.*** Man mengt 1 Gewichtstheil gereinigten Salpeter, mit $2^1/_2$ Gewichtstheilen rothem Weinstein, beides in gepülvertem Zustande, gut durcheinander, füllt mit diesem Gemenge einen hessischen oder andern grössern Thontiegel bis höchstens zu $^2/_3$ seiner Höhe an, setzt den Tiegel unter eine gut ziehende Esse oder an die freie Luft, entzündet das Gemenge mit einem an einem Ende bis zum Glühen erhitzten Eisenstab und deckt den Tiegel mit einem Deckel zu. Das Gemenge verpufft dann gewöhnlich von selbst, ohne dass man nöthig hat, mit dem Eisenstabe nachzuhelfen. Nach dem Erkalten wird der so bereitete, aus kohlensau-

rem Kali mit höchst fein eingemengter Kohle und etwas kohlensaurem Kalk bestehende schwarze Fluss in der Reibschale zerrieben, durch ein Drahtsieb gesiebt, und in einem gut verschlossenen Gefäss z. B. in einer verkorkten Glasflasche aufbewahrt. Er dient als Fluss- und Reductionsmittel bei Schmelzungen in Probirtuten.

2. *Boraxglas.* Da der Borax im ungeschmolzenen Zustande sich in der Hitze in Folge seines Krystallwassers sehr aufbläbet, was in manchen Fällen nachtheilig für die Probe sein kann, so muss er geschmolzen werden. Das Schmelzen unternimmt man in einem hessischen Tiegel, den man allein zu diesem Zweck bestimmt hat, damit das Boraxglas nicht, wie es der Fall sein würde, wenn man jedesmal einen neuen Tiegel anwenden wollte, zu sehr durch Eisenoxyd, Kieselerde und Thonerde verunreinigt wird. Den Tiegel setzt man in den Windofen und erhitzt ihn grade nur so stark, als nöthig ist, um den Borax zu Glas zu schmelzen.

Die zu schmelzende Quantität von Borax bringt man aber nicht auf einmal in den Tiegel, sondern in einzelnen Portionen, und trägt, wenn die erste eingegangen ist, die übrigen nach. Ist die ganze Quantität eingeschmolzen, so giesst man den Inhalt in den eisernen Mörser, deckt denselben mit einem Blechdeckel zu und lässt das Ganze so lange stehen, bis das Boraxglas, welches unter der Abkühlung in Stücke zerspringt, sich von selbst nicht weiter zer-

theilt. Es wird dann im Mörser zerstossen, (nicht zerrieben, weil es in diesem Falle eisenhaltiger wird) durch ein Haarsieb gesiebt, und in einem gut verschlossnen Gefässe aufbewahrt.

Das Boraxglas wird bei Schmelzungen in Probirtuten sowohl, als auch bei der Trennung mancher Arsenmetalle von einander, angewendet.

3. Kochsalz. Obgleich das Kochsalz nur als Decke bei der Schmelzung von Proben in Probirtuten dient, so ist es aber doch nicht gleichgültig, ob man reines oder unreines, d. h. von schwefelsauren Salzen freies oder solches Kochsalz anwendet, in welchem merkliche Mengen von diesen Salzen vorhanden sind, weil die schwefelsauren Salze in manchen Fällen sehr nachtheilig auf die Probe einwirken können, indem sich bei Gegenwart eines reducirend wirkenden Zuschlags leicht Schwefelnatrium bildet, welches zu einer Verschlackung von Kupfer Veranlassung giebt. Bringt nun in einer Auflösung des, zum Schmelzen von Proben zu verwendenden, Kochsalzes in Wasser ein Zusatz vom Chlorbaryumauflösung eine merkliche Trübung oder wohl gar sogleich einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, so ist dieses Kochsalz zu solchen Proben, bei denen man auf eine möglichst genaue Bestimmung eines Gehaltes an Kupfer sich Rechnung machen will, nur erst dann anzuwenden, wenn es von seinem Gehalt an Schwefelsäure befreiet worden ist.

Um aus dem Kochsalz die schwefelsauren Salze

oder hauptsächlich nur die Schwefelsäure zu entfernen, löst man es in Wasser auf, versetzt die Auflösung so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum in kleinen Quantitäten, als in einer abfiltrirten Probe durch dieses Fällungsmittel noch eine Trübung entsteht. Ist endlich alle vorhandene Schwefelsäure an Baryt gebunden, so lässt man die unauflösliche Verbindung sich ruhig absetzen, lässt die über dem Niederschlage stehende Auflösung des Kochsalzes der Vorsicht wegen noch durch ein Filtrum gehen und dampft sie in einer geräumigen Porzellanschale oder in einer dergleichen Schüssel, die man in eine Sandkapelle setzt, unter öfterem Zerstören der sich auf der Oberfläche bildenden Krusten von ausgeschiedenem Kochsalz bis zur Trockniss ab. Hat man vielleicht einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum angewendet, so befindet sich derselbe zwar bei dem gereinigten Kochsalze; er schadet aber nicht, weil er beim Schmelzen von Proben, die mit einer Kochsalzdecke versehen werden, sich indifferent verhält. Das auf vorbeschriebene Weise gereinigte Kochsalz zerreibt man und bewahrt es auf.

4. Kohlensaures Ammoniak. Es dient im gepülverten Zustande zur Zerlegung der beim Rösten mancher Schwefelmetalle sich bildenden schwefelsauren Metalloxyde. Man bewahrt es in einem gut verschlossenen Glase auf.

5. Kolophonium. Die Anwendung dieses Harzes ist bei der Kobalt-, Nickel- und Kupferprobe

nur beschränkt; es treten indessen aber Fälle ein, wo man von der reducirend wirkenden Eigenschaft desselben Gebrauch macht. Man bewahrt es in Pulverform auf.

6. **Metallisches Arsen.** Es dient bei der Kobalt-, Nickel- und Kupferprobe zur Umänderung der in der zu probirenden Substanz befindlichen Metalle in Arsenmetalle. Man kann es von den Droguisten oder unmittelbar von den Arsenhüttenwerken beziehen.

Das käufliche Arsen enthält zwar immer geringe Mengen von Arsensuboxyd und Schwefelarsen, diese Beimengungen schaden indessen nicht, da sie flüchtiger sind als das reine Arsen. Dagegen ist aber eine Beimengung von Arsenkies nachtheilig, vorzüglich wenn die Menge desselben nicht unbedeutend ist. Bemerkt man daher bei einer Sublimationsprobe im Kleinen (wozu man eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre anwendet), dass ein bedeutender Rückstand von Schwefeleisen bleibt, so ist anzurathen, das käufliche Arsen einer nochmaligen Sublimation zu unterwerfen, welche auf folgende Weise vorgenommen werden kann:

Man legt das käufliche Arsen in einen hessischen Tiegel, stürzt auf diesen einen andern Tiegel und verkittet die bleibenden Fugen mit Thon. Die Tiegel setzt man hierauf in ein ausgeschnittenes Stück Eisenblech so ein, dass der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt

und kalt gehalten werden kann. Ist dies geschehen, so erhitzt man den unteren Tiegel nach und nach bis zum starken Glühen, wobei das Arsen sublimirt wird, und sich in dem obern Tiegel zu einer krystallinischen Kruste vereiniget, die nach dem Erkalten der Tiegel leicht herausgenommen werden kann.

Zu Kobalt-, Nickel- und Kupferproben wendet man stets nur krystallinisches Arsen an, welches man im grob gepülverten Zustande in einem gut verschlossnen Gefäss aufbewahrt.

7. Metallisches Eisen. Man zerschneidet Eisendraht, von der Stärke einer mässig starken Stricknadel, mit der Metallscheere in — $^1/_4$ bis — $^3/_8$ Zoll lange Stücke, und bewahrt diese in einem verschlossenen Gefäss auf. Das Eisen dient als Zuschlag bei solchen Proben, welche Blei oder Wismuth enthalten.

8. Metallisches Blei. Das Blei hat bei der Kobalt-, Nickel- und Kupferprobe nur eine beschränkte Anwendung. Es kann jedoch nicht entbehrt werden, wenn die zu probirende Substanz Wismuth enthält, in welchem Falle es dann als Zuschlag dient, um mit dem Wismuth ein Metallgemisch zu bilden, das noch hinreichend dehnbar ist. Man wendet dazu möglichst reines Blei, und zwar am besten Probirblei im gekörnten Zustande an, wie man es zu Silber- und Goldproben gebraucht, und bewahrt es in einem passenden Gefäss auf.

Zweite Abtheilung.

Systematisches Verfahren bei Ausmittelung eines Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege.

Aequivalente oder Atomgewichte.

der in der zweiten Abtheilung genannten Metalle, Metalloxyde und Metallsäuren, die unter sich bei erhöheter Temperatur constante Verbindungen bilden.

Sauerstoff, 0 = 100.

Namen.	Symbol.	Aequivalent oder Atomgewicht.
Arsen	As	937,5
Arsenige Säure	$As\ O_3$	1237,5
Arsensäure	$As\ O_5$	1437,5
Eisen	Fe	350,0
Kobalt	Co	368,6
Kobaltoxydul	Co O	468,6
Kupfer	Cu	396,6
Nickel	Ni	369,3
Nickeloxydul	Ni O	469,3

I. Grundzüge des Verfahrens bei Ausmittelung eines Kobalt-, Nickel-, Kupfer und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege.

Das Verfahren, den in Erzen und Hüttenproducten befindlichen Gehalt an Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth zu bestimmen, wenn mehrere der genannten Metalle zusammen vorkommen, besteht

1. in einer Verwandlung der in der zu probirenden Substanz befindlichen Metalle an Kupfer, Nickel, Kobalt und des grössten Theils des Eisens in Arsenmetalle bei gleichzeitiger Ausscheidung des Bleies und Wismuthes im metallischen Zustande;

2. in einer darauf folgenden oxydirenden Schmelzung der gebildeten Arsenmetalle, bei welcher zuerst das Arseneisen, hierauf, nach erfolgter Verflüchtigung des noch im Ueberschusse vorhandenen Arsens, das Arsenkobalt, und dann das Arsennickel vom Arsenkupfer durch Verschlackung abgeschieden und aus den abgeschiednen in erhöhter Temperatur constanten Arsenmetallen des Kobalts und Nickels der Betrag an reinem Kobalt und Nickel durch Rechnung gefunden wird, und endlich

3. in einer Verflüchtigung des noch mit dem Kupfer verbundenen Arsens, bei welcher das Kupfer allein zurück bleibt.

In wie fern es nun möglich ist, bei der Verwandlung der in einer zu probirenden Substanz befindlichen Metalle an Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen in Arsenmetalle, gleichzeitig einen Gehalt an Blei oder Wismuth im rein metallischen Zustande abzuscheiden und seiner Menge nach zu bestimmen, so wie aus den Gewichtsmengen der durch Verschlackung vom Arsenkupfer abgeschiedenen Arsenmetalle des Kobalts und Nickels, den Gehalt der resp. reinen Metalle hinreichend genau zu berechnen, und endlich auch das Kupfer, welches als arsenhaltiges Kupfer übrig bleibt, möglichst rein darzustellen, wird sich aus Folgendem ergeben.

I. Ueber die Bestimmung eines vorhandenen Blei- oder Wismuthgehaltes.

Da das Blei, wenn es mit Schwefel oder Arsen verbunden ist, in erhöheter Temperatur durch metallisches Eisen sich im reinen Zustande ausscheiden lässt, indem der Schwefel oder das Arsen mit dem Eisen sich zu einer schmelzbaren Verbindung vereinigt, die neben dem ausgeschiedenen Blei ein für sich bestehendes Product bildet, dagegen die an Arsen gebundenen Metalle von Kobalt, Nickel und Kupfer durch Eisen nicht zerlegt werden, sondern das zugesetzte Eisen in ihre Verbindung mit aufnehmen, wobei sie ihren Gehalt an Arsen mit demselben theilen, so bietet dieses Verhalten auch ein sehr einfaches Mittel dar, um einen Gehalt an Blei

von den gebildeten und weiter zu zerlegenden Arsenmetallen erst abscheiden zu können.

Wir werden weiter unten bei der speciellen Beschreibung des Probirverfahrens, und zwar bei der Röstung, kennen lernen, dass sich das in einer auf Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei zu probirenden Substanz vorhandene Schwefelblei nicht vollständig in freies Bleioxyd, sondern grösstentheils nur in schwefelsaures Bleioxyd umändert. Da nun das hierbei sich bildende Kupferoxyd und die entstehenden basisch arsensauren Oxyde des Kobalts und Nickels der Trennung dieser Metalle wegen, durch Behandlung mit metallischem Arsen in Arsenmetalle verwandelt werden müssen, so kann es nicht fehlen, dass das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und freiem Bleioxyd durch Reduction in Schwefelblei und arsenhaltiges Blei umgeändert wird. Enthält nun die geröstete Probe viel Eisenoxyd, und verwandelt sich dasselbe bei der Behandlung der Probe mit metallischem Arsen nicht vollständig in Arseneisen, so dient der nur zu Oxyd-Oxydul reducirte Theil später bei der Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle durch Schmelzung unter reducirend wirkenden Zuschlägen, als Zersetzungsmittel des Schwefel- und Arsenbleies; indem er dabei mehr oder weniger vollständig zu metallischem Eisen reducirt wird, und in diesem Zustande die Zerlegung des Schwefel- und Arsenbleies bewirkt, wobei sich das metallisch ausscheidende Blei vereinigt, an die Seite der zu einem

Korne schmelzenden Arsenmetalle ansetzt. Bei einer sehr eisenreichen Substanz würde man demnach einen besondern Zuschlag von metallischem Eisen als überflüssig zu betrachten haben; man geht indessen immer sicherer, wenn man bei der Schmelzung noch einige Probirpfunde metallisches Eisen in Form von Drahtstücken, S. 20, zusetzt, welches, wenn es auch nicht nöthig sein sollte, in die Verbindung der Arsenmetalle mit übergeht, ohne nachtheilig auf die Bestimmung des Kobalt-, Nickel- und Kupfergehaltes einzuwirken. Ist die Substanz arm an Eisen, dann ist ein Zusatz von metallischem Eisen (15 bis 20 Probirpfund) unbedingt nöthig.

Der Gehalt an Blei in irgend einer Substanz lässt sich auf diese Weise ziemlich genau ausmitteln, indem das Blei so vollständig ausgeschieden wird, dass man z. B. bei einer Substanz, in welcher 25 Procent Blei enthalten sind, reichlich 24 Procent davon im reinen Zustande ausbringt.

Enthält die Substanz anstatt Blei, mehr oder weniger Wismuth, wie dies namentlich bei manchen Kobalterzen und mancher Kobalt- oder Blaufarbenspeise der Fall ist, so scheidet sich dieses Metall unter denselben Umständen aus, wie das Blei; es lässt sich indessen von den Arsenmetallen wegen seiner Sprödigkeit nicht so leicht trennen, als das dehnbare Blei. Setzt man aber der Probe bei der Behandlung mit metallischem Arsen eine abgewogene Quantität reinen Bleies zu, so scheidet sich bei der

darauf folgenden Schmelzung der Arsenmetalle zu einem Korne, sobald man die nöthige Menge von Eisen zusetzt, das Wismuth gemeinschaftlich mit dem Bleie aus und bildet ein Metallgemisch, welches sich von den Arsenmetallen leicht mechanisch trennen lässt; und wenn man so viel Blei zugesetzt hat, dass auf 1 Gewichtstheil Wismuth ungefähr 4 Theile Blei kommen, es sich auch unter dem Hammer ausplatten lässt. Da indessen von dem zugesetzten Bleie selten mehr als 96 Procent wieder erhalten werden, so muss dies beim Auswiegen des Wismuthbleies zur Bestimmung des Wismuthgehaltes mit berücksichtigt werden. Ist man bei einem sehr geringen Wismuthgehalt in Zweifel, ob wirklich Wismuth in dem wieder erhaltenen Bleie vorhanden ist, so giebt es allerdings kein anderes Mittel, dieses zu erforschen, als eine Zerlegung auf nassem Wege. Man löst das vermeintliche wismuthhaltige Bleikorn, welches man zum dünnen Blättchen geschlagen hat, in verdünnter Salpetersäure auf, setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und zwar etwas mehr, als erforderlich ist, die in der Auflösung befindlichen Oxyde in schwefelsaure Salze zu verwandeln, und dampft das Ganze in einer Porzellanschale so weit ab, bis die freie Schwefelsäure zu verdampfen anfängt. Nach dem Erkalten setzt man Wasser hinzu, filtrirt und süsst das auf dem Filtrum befindliche schwefelsaure Bleioxyd aus. Dieses kann man trocknen, glühen und wiegen und aus dem Gewicht das

metallische Blei berechnen; welches alles aus der analytischen Chemie bekannt ist. War in dem Bleie Wismuth vorhanden, so befindet sich dieses noch in der Auflösung, und kann durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt werden. Sammelt man den Niederschlag auf einem Filtrum, süsst ihn mit Wasser aus, trocknet ihn, legt ihn, sogleich in das Filtrum eingewickelt, in eine Probirtute, schüttet circa 1 Probircentner schwarzen Fluss darauf, giebt noch eine Kochsalzdecke und setzt die Probirtute verdeckt etwa $^1/_4$ Stunde in die glühende Muffel, so findet man beim Aufschlagen der Probirtute das kohlensaure Wismuthoxyd, welches mit etwas basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd vereinigt war, zu einem Wismuthkorne reducirt.

Enthält die Substanz Antimon, so wird bei der Röstung zwar ein grosser Theil desselben als Oxyd verflüchtiget, der übrig bleibende Theil befindet sich aber in der gerösteten Probe als antimonige Säure, die dann bei der Umänderung derjenigen Oxyde in Arsenmetalle, deren Metalle quantitativ bestimmt werden sollen, sich mit reducirt, und als Arsenantimon zu den andern Arsenmetallen übergeht. Enthält nun die Substanz zugleich auch Blei, so wird bei der darauf folgenden Schmelzung der gebildeten Arsenmetalle unter reducirend wirkenden Flussmitteln und einem Zuschlag von 15 bis 20 Probirpfund metallischem Eisen, das Antimon zum Theil mit dem Bleie ausgeschieden; es verursacht indessen

selten einen zu hohen Bleigehalt, weil die Menge desselben in der Regel nur gering ist.

Ist in der zu probirenden Substanz Silber enthalten, so wird dieses bei Gegenwart von Blei zwar gleichzeitig mit diesem Metalle ausgeschieden, man hat aber selten Ursache anzunehmen, dass der Bleigehalt dadurch merklich erhöhet werde, weil der Silbergehalt gewöhnlich noch unter 0,5 Procent fällt. Gesetzt aber, der Silbergehalt wäre bedeutend höher, so dürfte das ausgewogene Blei nur auf einer Kapelle von Asche abgetrieben, das dabei zurückbleibende Silber ausgewogen, und das Gewicht desselben vom Gewicht des silberhaltigen Bleies abgezogen werden.

2. Ueber das Verhalten des Arseneisens bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben.

Wird Halb-Arseneisen = Fe_2 As, wie man es beim Zusammenschmelzen von metallischem Eisen und Arsen bekommt, oder wie es mit andern Arsenmetallen vereinigt bei der Kobalt-, Nickel- oder Kupferprobe gebildet wird, auf einem in der stark glühenden Muffel stehenden Gaarscherben, auf welchem bereits circa 50 Probirpfund Boraxglas eingeschmolzen worden sind, zum Treiben gebracht, und in diesem Zustande so lange erhalten, bis das Boraxglas in Folge des aufgenommenen oxydirten Eisens

und der sich gebildeten, aber nicht flüchtig gewordenen Säure des Arsens anfängt starr zu werden, so erscheint die entstandene Schlacke nach dem Erkalten von schwarzer Farbe, und ist sie mit oxydirtem Eisen übersättiget, so bemerkt man auf der Oberfläche dunkelkupferrothe halbmetallisch glänzende Blättchen.

Behandelt man einen Theil einer solchen Schlacke mit Salpetersäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, eine Zeit lang in der Wärme, so bleibt ein feiner schuppiger Rückstand, der eine rothbraune Farbe und halbmetallischen Glanz besizt. Wird dieser Rückstand auf einem Filtrum gesammelt, gut ausgesüsst und getrocknet, so zeigt er die meiste Aehnlichkeit mit dem rothen Eisenrahm, nur das seine Farbe dunkelrothbraun ist, und seine Bestandtheile sich bei der chemischen Untersuchung als Eisenoxyd-Oxydul und Arsensäure erweisen. In der salpetersauren verdünnten Auflösung finden sich die Bestandtheile des Boraxes, so wie Eisenoxyd und arsenige Säure.

Wird ein anderer Theil der gepülverten Schlacke in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sie sich, bis auf die eingemengten Thontheile vom Gaarscherben, mit gelber Farbe leicht auf. In der Auflösung findet man dann neben den Bestandtheilen des Boraxes, Eisenoxydul, Eisenoxyd, arsenige Säure und Arsensäure.

Kocht man einen noch andern Theil der fein gepülverten Schlacke eine Zeit lang mit Wasser und filtrirt, so findet man in der vom Rückstande abfiltrirten Flüssigkeit arsenigsaures Natron in grosser Menge.

Aus vorstehenden Resultaten lässt sich der Schluss ziehen, dass im Augenblicke der Oxydation des Arseneisens, wo ein Theil des an das Eisen gebundenen Arsens dampfförmig entweicht, sich basisch arsenigsaures Eisenoxyd-Oxydul bildet, welches von dem flüssigen Boraxglase aufgenommen und durch dasselbe zerlegt wird, so lange, als noch freie Theile von diesem Salze vorhanden sind. Da wir nun vom Borax wissen, dass derselbe in der Schmelzhitze feuerbeständige Säuren sowohl, als auch Basen aufzulösen vermag, indem er mit ersteren sauere, und mit letzteren basische Doppelsalze bildet, auch Metalloxydsalze so zerlegt, dass sich die Borsäure mit dem betreffenden Metalloxyde und das Natron mit der an das Oxyd gebunden gewesenen Säure verbindet, sobald letztere in erhöheter Temperatur nicht zerstörbar ist, so ist auch anzunehmen, dass im vorliegenden Falle die gesättigte Schlacke hauptsächlich aus arsenigsaurem Natron und borsaurem Eisenoxyd-Oxydul besteht. Wird das Boraxglas bei der Behandlung des Arseneisens auf dem Gaarscherben mit basisch arsenigsaurem Eisenoxyd-Oxydul übersättigt, so dass eine Zerlegung desselben durch Borax nicht mehr stattfin-

den kann, so mengt sich der Ueberschuss mit der flüssigen Schlacke und die an Eisenoxyd-Oxydul gebundene arsenige Säure verwandelt sich bei Zutritt von Luft (wahrscheinlich auf Kosten des Eisenoxydes) in Arsensäure, so dass basisch arsensaures Eisenoxyd-Oxydul entsteht, welches die Schlacke strengflüssig macht, und sich zum Theil auch auf der Oberfläche in der bereits erwähnten Form von kupferrothen Blättchen ausscheidet.

Behandelt man Arseneisen, welches noch mit andern Arsenmetallen, namentlich mit Arsenkobalt, Arsennickel und Arsenkupfer verbunden ist, mit Borax auf dem Gaarscherben, so lässt sich bei gehöriger Vorsicht das Arseneisen von den andern Arsenmetallen so scharf trennen, dass man weder in der eisenreichen Schlacke etwas Kobalt, Nickel oder Kupfer, noch in den zurückgebliebenen Arsenmetallen merkliche Spuren von Eisen findet. Da wir auf diesen Gegenstand unten bei der Bestimmung der einzelnen Metalle speciell zurück kommen werden, so wollen wir uns hier bei demselben nicht länger verweilen. Nur so viel ist noch zu erwähnen, dass nach Abscheidung des Arseneisens von andern Arsenmetallen, bei letzteren ein Ueberschuss von Arsen vorhanden ist, der durch Verflüchtigung entfernt werden muss, wie es sogleich beim Arsenkobalt angegeben werden soll.

3. Ueber die constante Verbindung des Viertel-Arsenkobalts und dessen Verhalten bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben.

Wäre der Hartkobaltkies = $Co_2 As_3$ von den Skutteruder Gruben in Norwegen nicht so selten, und ausserdem leicht rein von eingemengtem Glanzkobalt zu erlangen, oder wäre im Speisskobalt = Co As, welcher an verschiedenen Orten vorkommt, nicht so häufig ein Theil des Kobalts durch mehr oder weniger Eisen und Nickel ersetzt, so könnte man sich sehr bald durch eine einfache Probe überzeugen, dass wirklich eine constante Verbindung von Kobalt und Arsen zurückbleibt, wenn dem mit dem Kobalt verbundenen Arsen in erhöheter Temperatur Gelegenheit gegeben wird, sich zu verflüchtigen. Man dürfte nur eine gewisse Gewichtsmenge von einem solchen Minerale neben einer sehr geringen Menge von Boraxglas, zur Abscheidung einer vielleicht vorhandenen Spur von Eisen, auf einer Kohlenkapelle, S. 10, in der glühenden Muffel so lange im flüssigen Zustande erhalten, bis eine Verflüchtigung von Arsen nicht mehr wahrzunehmen wäre, man würde dann als eine constante Verbindung, das Viertel-Arsenkobalt = Co_4 As nach der in neuerer Zeit stattgefundenen kleinen Veränderung der resp. Atomgewichte aus

1 Atom = 38,869 Arsen und
4 Atomen = 61,131 Kobalt

bestehend, zurück behalten, und also vom Hartkobaltkies $^5/_6$ und vom Speisskobalt $^3/_4$ des Arsengehaltes entfernen.

Da diese Probe der angegebenen Ursachen wegen aber nicht von jedem Probirer vorgenommen werden kann, so lässt sich, zur Ueberzeugung dass das im Vorhergehenden Angegebene seine Richtigkeit habe, folgender Weg einschlagen.

Man verschafft sich 1 bis 2 Grammen möglichst reines, vorzüglich von Arsensäure freies Kobaltoxydul, welches im geglüheten Zustande in der Regel aus einem Gemenge von Oxyd und Oxydul besteht, vermengt es mit dem gleichen Gewichte gepülverten Boraxglases, trägt dieses Gemenge in einen mit Kohle ausgefütterten Thontiegel ein, wie man dergleichen zu Roheisenproben gebraucht, bedeckt das Gemenge mit Kohlenstaub, den Tiegel selbst mit einem Deckel, den man, um das Verbrennen des im Tiegel befindlichen Kohlenfutters zu verhindern, mit etwas Thon lutirt, und setzt so den Tiegel einem zur Reduction des Kobaltoxyduls nöthigen Windofenfeuer aus. Die im Kobaltoxydul zuweilen vorhandenen geringen Beimengungen von Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyd werden dabei vom Boraxglase aufgelöst, während die Oxyde des Kobalts metallisch in Form zusammenhängender Theile ausgeschieden werden. Um nun das reducirte Kobalt aus dem geschmolzenen Glase zu erlangen, wird nach dem Erkalten des Tiegels, die gleichsam in

einem Kohlenbade sich befindende, geschmolzene Masse herausgenommen, der anhängende Kohlenstaub weggeblasen und das Ganze in einem eisernen Mörser so weit zerstossen, bis Alles in ein gröbliches Pulver verwandelt ist. Dieses Pulver kocht man wiederholt so lange mit Wasser, bis alles Boraxglas aufgelöst ist, und giesst jedesmal die Auflösung mit den in derselben schwimmenden Theilen von ausgeschiedner Kieselerde und Metalloxyden behutsam von dem specifisch schweren Kobaltmetall ab. Das metallische Kobalt reibt man dann noch im Mörser unter wiederholtem Auf- und Abgiessen von Wasser so lange, bis letzteres nicht mehr getrübt wird, bringt es dann zwischen Fliesspapier und trocknet es möglichst schnell. Von dem so hergestellten Kobaltmetall wiegt man sich nun 20 bis 25 Probirpfund genau ab, (eine grössere Menge darf man nicht nehmen, weil, wie sich weiter unten ergeben wird, das Arsenkobalt ziemlich strengflüssig und leicht oxydirbar ist,) vermengt dieselben im Mörser, je nach der Menge des Kobalts mit 40 bis 50 Probirpfund gepülverten metallischen Arsens, bringt das Gemenge in eine Probirtute und setzt dieselbe, nachdem man sie mit einem passenden Deckel verdeckt hat, in der geheitzten Muffel des Probirofens 8 bis 10 Minuten lang der Rothglühhitze aus.

Zeigen sich nach Verlauf dieser Zeit zwischen der Mündung der Probirtute und dem Deckel keine

hervortretenden brennenden Arsendämpfe mehr, so nimmt man die Probirtute aus dem Feuer und lässt sie etwas abkühlen. Ist dies geschehen, so schüttet man auf die beinahe zusammengeschmolzene Masse von Arsenkobalt, zur Bildung einer nöthigen Schlackendecke, 1 Probircentner Boraxglas und circa 2 Centner schwarzen Fluss, giebt hierauf eine Kochsalzdecke, legt auf diese noch ein Stückchen weiche Holzkohle von ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Cubikzoll Grösse*) und setzt die Probirtute wieder verdeckt circa 30 Minuten lang einer starken Rothglühhitze aus, damit das gebildete Arsenkobalt sich zu einem Korne vereiniget. Ist die Probirtute erkaltet, so trennt man das mit glatter Oberfläche versehene Arsenkobaltkorn von der Schlacke und wiegt es aus. Hat man nun vielleicht 25 Probirpfund Kobalt mit einer mehr als hinreichenden Menge von metallischem

*) Die Anwendung von Holzkohle in Form eines Stückchens bei Metallproben, die in Probirtuten geschmolzen werden, ist in sofern von Vortheil, als dadurch jeder Verlust des auszubringenden Metalles durch Verschlackung verhindert wird, weil das Kohlenstückchen während des Schmelzens der Probe von Kochsalz durchdrungen, in der flüssigen Kochsalzdecke niedersinkt, mit der ebenfalls flüssigen Schlacke in Berührung kommt, und den zur Reduction noch nöthigen Kohlenstoff abgiebt. Ich bediene mich dieses Verfahrens schon seit länger als 10 Jahren bei der Zinnprobe und habe es auch später bei der Kupferprobe mit sehr gutem Erfolg angewendet.

Arsen behandelt, so wiegt das Korn jetzt circa 57 Probirpfund und besteht aus Halb-Arsenkobalt = Co_2 As, und zwar der Berechnung nach aus:

1 Atom	= 1. 937,5	= 937,5	oder 31,9 Arsen und
2 Atomen	= 2. 368,6	= 737,2	oder 25,1 Kobalt.
		1674,7.	57,0.

Die grosse Uebereinstimmung der sich aus der Berechnung ergebenden Gewichtsmenge des Kobalts mit der wirklich angewandten Gewichtsmenge beweist, wie constant das Halb-Arsenkobalt oder die Verbindung von 1 Atom Arsen und 2 Atomen Kobalt ist, so lange ein Zutritt von atmosphärischer Luft nicht stattfindet.

Zur Entfernung der Hälfte des Arsengehaltes und Herstellung des Viertel-Arsenkobalts = Co_4 As, setzt man das Metallkorn mit ungefähr 1 Probirpfund Boraxglas auf eine Kohlenkapelle, S. 13, die bereits in der Muffel steht und fast bis zum Weissglühen erhitzt worden ist. Es dauert nicht lange, ist das Arsenkobalt bei vorgelegten glühenden Kohlen und geschlossener Muffelöffnung eingeschmolzen, fängt an zu dampfen und bekommt eine blanke Oberfläche. Am schnellsten geschieht das Einschmelzen, wenn man die Kapelle mit einer kleinen glühenden Kohle so verdeckt, dass noch Luft unter dieselbe treten und man das Metallkorn zum Theil noch sehen kann. So wie man nach Verlauf von ein Paar Minuten beim Oeffnen der Muffel die bereits bezeichneten Erscheinungen bemerkt, rückt

man die Kapelle der Muffelöffnung etwas näher, nimmt die Deckkohle weg, lässt bei geöffneter Muffel das mit dem Kobalt noch im Ueberschusse verbundene Arsen sich verflüchtigen und die beim Kobalt vielleicht noch vorhandene Spur von Eisen in dem zugesetzten Boraxglase sich verschlacken.

Ein Zusatz von 1 Probirpfund Boraxglas ist selbst in dem Falle von Vortheil, wenn das Arsenkobalt ganz frei von Eisen ist, weil dieser Glasfluss das auf der Oberfläche des flüssigen Metallgemisches sich bei nicht hinreichend hoher Temperatur leicht bildende basisch arsenigsaure Kobaltoxydul, welches leicht zum Häutchen anwächst und die Verflüchtigung des überschüssigen Arsens verhindert, sofort aufnimmt, demselben aber sogleich wieder eine Reduction zu Arsenkobalt durch die als Unterlage dienende Kohle gestattet, so dass in dem Boraxglase nur Spuren von basisch arsenigsaurem Kobaltoxydul aufgelöst bleiben. Uebrigens dient diese geringe Menge von Boraxglas auch zur Aufnahme der, bei der Verbrennung der der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kohlenkapellentheile, in der Nähe der Probe zurückbleibenden Asche.

Ist die Temperatur im Ofen nicht hoch genug, oder setzt man ein zu grosses Korn von Arsenkobalt auf die Kapelle, so bildet sich, wegen der Strengflüssigkeit und der leichten Oxydirbarkeit des Arsenkobalts, auf der Oberfläche des entweder schon vollkommen oder noch unvollkommen eingeschmol-

zenen Arsenkobalts leicht eine unschmelzbare Kruste, welche die Verflüchtigung des überschüssigen Arsens verhindert. Diese Kruste besitzt nach dem Erkalten eine ganz dunkelviolette bis schwarze Farbe und besteht aus einem Gemenge von basisch arsenigsaurem und basisch arsensaurem Kobaltoxydul. Ist nun die Hitze nicht so hoch, dass das darunter befindliche Arsenkobalt in eine lebhaft treibende Bewegung kommen und das im Anfange gebildete Oxydhäutchen sich zu dem Boraxglase begeben kann, so nimmt das Häutchen an Umfang und Stärke zu, bildet eine Kruste, und es ist dann gar nicht möglich, dem Metallkorne eine, zur Verflüchtigung des überschüssig vorhandenen Arsens, unbedingt nöthige blanke Oberfläche zu verschaffen, selbst wenn die Hitze bis zur angehenden Weissglühhitze erhöhet wird. Tritt diese Erscheinung ein, so muss das auf der Oberfläche oxydirte Metallkorn nebst dem anhängenden Boraxglase durch Umschmelzen in einer Probirtute mit 1 Probircentner Boraxglas und circa 2 Probircentner schwarzem Fluss unter einer Decke von Kochsalz und einem Stückchen Kohle erst wieder in den früheren Zustand gebracht werden. Obgleich noch ein Ueberschuss von Arsen vorhanden ist, so ist zur Umänderung der auf der Oberfläche des Arsenkobaltkornes befindlichen Oxyd-Kruste in Arsenkobalt, doch ein Zusatz von 10 bis 15 Probirpfund metallischen Arsens von Vortheil, welches man, noch vor dem Eintragen des Boraxglases, mit

dem Arsenkobaltkorn zusammen in die Probirtute bringt.

Geschah das Einschmelzen des Arsenkobalts auf der Kohlenkapelle ohne Oxydbildung, so dass eine Verflüchtigung des überschüssig vorhandenen Arsens auch ohne Störung erfolgen konnte, so ist nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten eine Dampfentwickelung nicht mehr wahrzunehmen, und es zeigt die zurückgebliebene Verbindung, selbst bei starker Hitze, das Bestreben, sich mit einem Oxydhäutchen zu überziehen; welche Erscheinung andeutet, dass alles überschüssige Arsen entfernt ist. Man nimmt jetzt die Kapelle aus der Muffel und stellt sie zur Abkühlung bei Seite. Während des Erstarrens stösst das Metallkorn gewöhnlich noch einige Dämpfe von Arsensuboxyd und wenig arseniger Säure aus; diese Dämpfe entweichen aber nicht aus dem Innern des Kornes, sondern aus dem auf der Oberfläche bereits vorhandenen, aus basisch arsenigsaurem Kobaltoxydul bestehenden Ueberzug, indem derselbe bei einer bis zum dunkeln Rothglühen verminderten Temperatur und hinreichendem Luftzutritt sich gleichsam wie durch Röstung in basisch arsensaures Kobaltoxydul umändert, während Arsensuboxyd gebildet wird, das sich verflüchtiget und dabei zum Theil zu arseniger Säure oxydirt. Ist das Metallkorn nebst der anhängenden Boraxglasperle erstarrt, so hebt man es mit der Pincette heraus, kühlt es mit ein Paar Tropfen Wassers ab, damit sich das Boraxglas leicht trennt, und wiegt es aus.

Hat man von dem aus Kobaltoxydul reducirten Metalle z. B. 25 Probirpfund mit Arsen verbunden, so wird jetzt das Metallkorn, vorausgesetzt dass das Kobaltmetall rein war, gegen 41 Probirpfund wiegen; und es hat demnach dasselbe bei der Behandlung auf der Kohlenkapelle noch die Hälfte derjenigen Arsenmenge durch Verflüchtigung verloren, welche mit dem Kobalt eine, bei Abschluss von Luft, im Schmelzfeuer constante Verbindung von

31,9 Arsen und
25,1 Kobalt in
57,0 Probirpfunden gab.

Die zurückgebliebene Verbindung enthält demnach in 100 Gewichtstheilen:

$$41 : 25{,}1 = 100 : x$$

$$x = \frac{25{,}1 \,.\, 100}{41} = 61{,}22 \text{ Gwth. Kobalt und}$$

$$100 - 61{,}22 = 38{,}78 \text{ „ Arsen.}$$

$$100.$$

Vergleicht man dieses Ergebniss mit der oben S. 32 aufgestellten Verbindung von

1 Atom = 38,869 Arsen und
4 Atomen = 61,131 Kobalt in
100 Gewichtstheilen, so ergiebt sich eine hinreichend genaue Uebereinstimmung, zum Beweis, dass das Viertel-Arsenkobalt = $Co_4\,As$ als eine in erhöheter Temperatur constante Verbindung zu betrachten ist, und dieselbe demnach bei

der Kobaltprobe auf trocknem Wege zum Anhalten dienen kann, weil sich aus derselben der Betrag an reinem Kobalt sehr leicht durch Rechnung finden lässt.

Setzt man von einer solchen Verbindung etwa 20 bis 30 Probirpfund, entweder in Form eines Kornes oder in kleinen Stücken, in Papier eingewickelt, auf einen in der stark rothglühenden Muffel stehenden, mit glühenden Kohlen umlegten Gaarscherben, auf welchem vorher wenigstens 50 Probirpfund Boraxglas eingeschmolzen worden sind, bringt die aufgesetzte Verbindung bei geschlossener Muffelöffnung zum Treiben, rückt aber dann den Scherben der mit einigen glühenden Kohlen ausgelegten Muffelöffnung möglichst nahe, so bilden sich auf der blanken Oberfläche des Arsenkobalts dünne Oxydhäutchen, die, wenn die Temperatur nicht zu niedrig ist, sich von der Oberfläche weg zum Boraxglase begeben und von demselben aufgenommen werden. Ist die Temperatur zu niedrig, so überzieht sich die ganze Oberfläche mit Oxyd, welches sich endlich in eine unbewegliche Kruste verwandelt, und zwar ganz so, wie auf einer Kohlenkapelle, S. 38. Ist dagegen die Temperatur der Grösse des zum Treiben gebrachten Arsenkobaltkornes angemessen hoch genug, um dasselbe in einer lebhaft rotirenden Bewegung erhalten zu können, so zeigt das Metallkorn, während es nach und nach oxydirt, und das sich bildende Oxyd augenblicklich verschlackt

wird, eine blanke, jedoch nicht spiegelnde Oberfläche.

Obgleich zur Verschlackung des Arsenkobalts eine Temperatur angewendet werden kann, die mehr oder weniger hoch ist, so ist es im Allgemeinen doch räthlich, die Verschlackung bei einer solchen Temperatur zu bewirken, die gerade nur so hoch ist, dass das treibende Metallkorn noch eine blanke, jedoch nicht spiegelnde, Oberfläche zeigt; weil, sobald man es mit einer Verbindung von Arsenkobalt und Arsennickel zu thun hat, man bei einer angemessenen Temperatur die Beendigung der Abscheidung des Arsenkobalts sogleich wahrnehmen kann, wenn sich das übrig gebliebene Arsennickel zu oxydiren anfängt, indem dieses bei mässiger Rothglühhitze sich mit dünnen Oxydhäutchen bedeckt, die sich langsam auf der Oberfläche herum bewegen und zum Boraxglase übergehen. Wäre die Temperatur zu hoch, so würde man eine solche Oxydbildung nicht wahrnehmen, weil in diesem Falle das Arsennickel sich ebenfalls mit Beibehaltung einer blanken Oberfläche oxydirte.

Bei der Verschlackung von Viertel - Arsenkobalt durch Boraxglas auf dem Gaarscherben ist eine Verflüchtigung von arseniger Säure nicht zu bemerken, weil das Arsen sich gleichzeitig mit dem Kobalt oxydirt, und dabei eine diesem Arsenkobalt ganz analog zusammengesetzte Verbindung von Kobaltoxydul und arseniger Säure ent-

steht, die sofort vom Boraxglase aufgenommen und von demselben so zerlegt wird, dass sich arsenigsaures Natron und borsaures Kobaltoxydul bildet, von welchen Salzen das Erstere aus dem fein zerstossenen, smalteblau gefärbten Glase durch siedendes Wasser ausgezogen werden kann. Dass ein dem Viertel-Arsenkobalt analog zusammengesetztes arsenigsaures Kobaltoxydul gebildet wird, lässt sich durch folgende Rechnung beweisen.

$$Co_4\,As = \begin{cases} 38{,}869\ As = 51{,}313\ As\,O_3 = 1\ \text{Atom u.} \\ 61{,}131\ Co = 77{,}716\ Co\,O = 4\ \text{Atome.} \end{cases}$$
$$\overline{100} \qquad \overline{129{,}029.}$$

$$4\,Co\,O, As\,O_3 = \begin{cases} 1\ \text{At.}\ As\,O_3 = 1 . 1237{,}5 = 1237{,}5\ \text{od.}\ 39{,}8\ \text{u.} \\ 4\ \text{„}\ Co\,O = 4 .\ 468{,}6 = 1874{,}4\ \text{„}\ 60{,}2 \end{cases}$$
$$\overline{3111{,}9} \qquad \overline{100}$$

Aus dieser Berechnung ergiebt sich also, dass 100 Gewichtstheile Viertel-Arsenkobalt = $Co_4\,As$ 129,029 Gewichtstheile Viertel-arsenigsaures Kobaltoxydul = $4\,Co\,O,\ As\,O_3$ bilden, welches aus 51,313 Theilen arseniger Säure und 77,716 Theilen Kobaltoxydul, oder in 100 Gewichtstheilen aus 39,8 Theilen arseniger Säure und 60,2 Theilen Kobaltoxydul besteht.

Da das Viertel-arsenigsaure Kobaltoxydul aber unter gewissen Umständen das Bestreben zeigt, sich in basisch arsensaures Kobaltoxydul zu verwandeln, wie bereits oben S. 39 gezeigt worden ist, wobei Arsensuboxyd gebildet und dieses theils als solches unverändert, theils zu arseniger Säure oxy-

dirt, verflüchtiget wird, so findet sich auch in dem Boraxglase, welches zur Verschlackung des Viertel-arsenigsauren Kobaltoxyduls diente, mehr oder weniger Arsensäure.

4. Ueber die constante Verbindung des Viertel-Arsennickels und dessen Verhalten bei einer oxydirenden Schmelzung mit Boraxglas auf dem Gaarscherben.

Wählt man einen, von verschiedenen Fundorten leicht zu erlangenden, möglichst reinen Kupfernickel (Rothnickelkies) = $Ni_2 As$, der höchstens 2 Procent fremdartige Bestandtheile enthält, die fast immer aus Arsenmetallen von Kobalt und Eisen und zuweilen auch aus Schwefelblei bestehen, zertheilt denselben in kleine Stücke, setzt $^1/_2$ Probircentner = 50 Probirpfund davon mit 1 Probirpfund Boraxglas, in Papier eingewickelt, auf eine bereits in der Muffel sehr stark angeglühete Kohlenkapelle und behandelt die Probe gerade so, wie oben das Arsenkobalt, so bilden sich nach der Verflüchtigung des überflüssigen Arsens auf der vorher blank gewesenen Oberfläche Oxydhäutchen und das Metallkorn entwickelt keine Dämpfe von arseniger Säure mehr. Nimmt man die Probe aus dem Feuer, so bemerkt man, dass das Metallkorn unter der Abkühlung noch einmal aufglühet, und einige Dämpfe von Arsensuboxyd und arseniger Säure verbreitet, indem sich das auf der Oberfläche befindliche Häutchen, welches, wenn das Arsennickel frei von Ar-

senkobalt ist, aus basisch arsenigsaurem Nickeloxydul besteht, in basisch arsensaures Nickeloxydul verwandelt, wobei Arsensuboxyd frei wird, das sich aber zum Theil wieder zu arseniger Säure oxydirt. Ist das Metallkorn völlig erstarrt, so hebt man es mit der Pincette aus der Kapelle, kühlt es mit ein Paar Tropfen kalten Wassers ab, und befreit es von der anhängenden Boraxglasperle. Das Oxydhäutchen, welches bei Abwesenheit von Arsenkobalt in der Wärme eine gelbliche Farbe zeigte, erscheint jetzt nach völliger Abkühlung apfelgrün.

Bringt man das Metallkorn auf die Wage, so wird es nur noch ungefähr 35,2 Probirpfund wiegen, und mithin 14,8 Pfund oder 29,6 Procent verloren haben, weil die Hälfte des an das Nickel gebundenen Arsens, so wie die geringe Menge von Schwefelblei sich verflüchtiget, und die vorhandene geringe Menge von Eisen nebst einer Spur von Kobalt sich im Boraxglase verschlackt hat.

Der reine Kupfernickel wird, mit Berücksichtigung der in neuerer Zeit stattgefundenen kleinen Veränderung der resp. Atomgewichte, zusammengesetzt betrachtet aus:

1 Atom	=	55,93	Arsen und
2 Atomen	=	44,07	Nickel
		100.	

Nimmt man gerade 56 Arsen und 44 Nickel an, so verflüchtigen sich von den 56 Theilen Arsen 28

Theile, nämlich die Hälfte, und die andere Hälfte bleibt mit dem Nickel als eine in erhöhter Temperatur constante Verbindung, als Viertel-Arsennickel = Ni_4 As zurück, welches besteht aus:

1 Atom	= 38,825	Arsen und
4 Atomen	= 61,175	Nickel
	100.	

Werden nun in dem zur Probe angewendeten Kupfernickel circa 1,5 Procent fremdartige Bestandtheile angenommen, so verlor derselbe bei der Schmelzung auf der Kohlenkapelle 29,6 Procent, und diese bestanden demnach aus:

27,46	Proc.	Arsen, welches mit dem Nickel verbunden gewesen war,
1,14	„	dergl., welches dem verschlackten Eisen und Kobalt angehörte und
1,00	„	abgeschiedenem Eisen, Kobalt u. Schwefelblei.
29,60	Procent.	

Die nach Abzug von 29,6 übrig bleibenden 70,4 Procent Arsennickel bestehen folglich aus:

55,93 — (27,46 + 1,14)	= 27,33	Procent	Arsen und
44,07 — 1,00	= 43,07	„	Nickel,
	70,40.		

oder in 100 Gewichtstheilen aus:

38,91	Theilen	Arsen und
61,09	„	Nickel.
100.		

Enthielt der zur Probe angewendete Kupfernickel vielleicht 0,5 Procent, oder darüber, Kobalt, so ist zwar der grösste Theil desselben als Viertel-Arsenkobalt noch beim Arsennickel, welches dieselbe Zusammensetzung besitzt; dieser Fehler kann aber im vorliegenden Falle unberücksichtigt bleiben, weil das Atomgewicht des Kobalts von dem des Nickels nur äusserst wenig verschieden ist.

Vergleicht man die letzteren Zahlen mit den obigen, welche die Zusammensetzung des Viertel-Arsennickels = Ni_4 As bezeichnen, so findet man eine sehr nahe Uebereinstimmung; und es geht daraus hervor, dass eine solche Verbindung zur Bestimmung des Nickelgehaltes in irgend einer Substanz mit hinreichender Sicherheit zum Anhalten genommen werden kann, weil sich aus derselben der Betrag an reinem Nickel leicht durch Rechnung erfahren lässt. Auch zeigt sich eine solche Verbindung unverändert, es mag viel oder wenig Viertel-Arsenkobalt von ihr durch Verschlackung mit Boraxglas geschieden worden sein.

Behandelt man von einer solchen Verbindung 20 bis 40 Probirpfund auf einem Gaarscherben mit wenigstens 50 Probirpfund Boraxglas auf dieselbe Weise wie das Viertel-Arsenkobalt S. 41, so bemerkt man, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, wie sich auf der Oberfläche des treibenden Metallkornes dünne Oxydhäutchen bilden, die sich langsam bewegen und in das Boraxglas übergehen; auch

bemerkt man, wie die verschwundenen Häutchen sofort durch neue ersetzt werden und sich ebenfalls zu dem Boraxglase begeben. Diese Erscheinung bleibt sich gleich, so lange als Arsennickel vorhanden ist, auch die Temperatur nicht verändert wird und das Boraxglas noch fähig ist die sich bildenden Oxyde aufzunehmen.

Hat man es mit ziemlich reinem Viertel-Arsennickel zu thun, d. h. mit solchem, welches fast frei von leicht schmelzbarem Arsenkupfer ist, so wendet man zur Verschlackung dieselbe Temperatur an, wie sie zur Verschlackung eines eben so grossen Kornes von Viertel-Arsenkobalt (mit Beibehaltung einer blanken Oberfläche) nöthig ist. Enthält es aber mehr oder weniger Arsenkupfer, so muss die Temperatur verhältnissmässig niedriger angewendet werden, weil das Viertel-Arsennickel sich in diesem Falle leichtflüssiger zeigt, und sich bei zu hoher Temperatur eben so, wie das Viertel-Arsenkobalt, mit Beibehaltung einer blanken Oberfläche verschlackt, was aber nicht geschehen darf, wenn Arsennickel von Arsenkupfer durch Verschlackung getrennt wird. Da wir auf diesen Gegenstand weiter unten bei der Trennung des Arsennickels vom Arsenkupfer speciell zurück kommen werden, so sei derselbe hiermit nur vorläufig erwähnt.

Bei der Verschlackung von Viertel-Arsennickel durch Boraxglas auf dem Gaarscherben ist

ebenfalls, wie bei der Verschlackung von Viertel-Arsenkobalt, eine Verflüchtigung von arseniger Säure nicht wahrzunehmen; die dünnen Oxydhäutchen, welche sich auf der Oberfläche des treibenden Metallkornes bilden, bestehen aus einer Verbindung von Nickeloxydul und arseniger Säure, die ganz analog dem Viertel-Arsennickel zusammengesetzt ist. Dieses basische arsenigsaure Nickeloxydul wird vom Boraxglase aufgenommen und zerlegt, indem sich arsenigsaures Natron und borsaures Nickeloxydul bildet, von welchen beiden Salzen das Erstere aus dem feingepülverten Glase durch Digestion mittelst Wasser ausgezogen werden kann.

Dass das während des Verschlackens sich bildende basisch arsenigsaure Nickeloxydul eine dem Viertel-Arsennickel analog zusammengesetzte Verbindung ist, ergiebt sich aus folgender Berechnung:

$$Ni_4 As = \begin{cases} 38{,}825 \text{ As} = 51{,}255 \text{ As } O_3 = 1 \text{ Atom, und} \\ 61{,}175 \text{ Ni} = 77{,}739 \text{ Ni O} = 4 \text{ Atome.} \end{cases}$$
$$\underline{}100. \qquad \underline{}128{,}994.$$

$$4 \text{ Ni O, As } O_3 = \begin{cases} 1 \text{ At. As } O_3 = 1 \, . \, 1237{,}5 = 1237{,}5, \text{ oder } 39{,}7 \text{ und} \\ 4 \text{ ,, Ni O} = 4 \, . \, 469{,}3 = 1877{,}2 \text{ ,, } 60{,}3 \end{cases}$$
$$3114{,}7 \qquad 100.$$

Durch diese Berechnung wird nachgewiesen, dass 100 Gewichtstheile Viertel-Arsennickel = Ni_4 As 128,994 Gewichtstheile Viertel-arsenigsaures Nickeloxydul = 4 Ni O, As O_3 bilden, welches aus 51,255 Theilen arseniger Säure und 77,739 Theilen Nickeloxydul oder in 100 Gewichtstheilen

aus 39,7 Theilen arseniger Säure und 60,3 Theilen Nickeloxydul besteht.

Nimmt man, während sich Viertel-Arsennickel verschlackt, den Gaarscherben aus der Muffel, stellt ihn zur Seite und beobachtet das mit einem Oxydhäutchen überzogene Metallkorn, so sieht man, wie dasselbe unter der Abkühlung noch einmal aufglühet und einige Dämpfe von Arsensuboxyd und arseniger Säure entwickelt. Dieses Phänomen gründet sich darauf, dass das die Oberfläche bedeckende Viertel-arsenigsaure Nickeloxydul sich, wie bei der Behandlung von Arsennickel auf einer Kohlenkapelle S. 44, in basisch arsensaures Nickeloxydul verwandelt, welches nach völliger Abkühlung eine apfelgrüne Farbe besitzt. Auch scheint sich selbst bei der Verschlackung des Arsennickels eine geringe Menge basisch arsensaures Nickeloxydul zu bilden, indem sich in dem von Nickeloxydul braun gefärbten Boraxglase, neben der arsenigen Säure, auch eine kleine Menge von Arsensäure auffinden lässt.

5. Ueber das Verhalten des Arsenkupfers auf dem Gaarscherben und Bestimmung des Kupfergehaltes.

Zur Bestimmung der in einer zu probirenden eisen-, kobalt-, nickel-, oder bleihaltigen Substanz befindlichen Menge von Kupfer ist erforderlich, dass dieses Metall nebst den andern vorhandenen Metallen an Arsen gebunden werde, weil es in diesem Zustande sich nicht verändert, während entweder ein

Gehalt an Blei in der Schmelzhitze durch metallisches Eisen ausgeschieden wird, oder die Arsenmetalle von Eisen, Kobalt, und Nickel der Reihe nach durch ein oxydirendes Schmelzen von demselben getrennt werden.

Das Arsenkupfer, wie man es erhält, wenn gleiche Theile Kupferfeile oder zerschnittenes dünnes Kupferblech, oder reines Kupferoxyd und metallisches Arsen gemengt, in einer leicht bedeckten Probirtute so lange einer mässig starken Rothglühhitze ausgesetzt werden, bis das im Ueberschusse zugesetzte Arsen (welches während der Bildung des Arsenkupfers mit hellblauer Flamme zwischen der Mündung der Probirtute und dem Deckel entweicht) entfernt ist, bildet eine vollkommen geschmolzene, nach dem Erkalten spröde, aber auf dem Bruche dichte, feinkörnige Legirung und besteht aus Viertel-Arsenkupfer, d. h. es ist zusammengesetzt aus:

$$Cu_4\,As = \begin{cases} 1 \text{ Atom} = 1 \,.\, 937{,}5 = 937{,}5 & \text{oder } 37{,}145 \text{ Arsen und} \\ 4 \text{ Atom} = 4 \,.\, 396{,}6 = \underline{1586{,}4} & \text{„ } \underline{62{,}855} \text{ Kupfer.} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad 2523{,}9 & \qquad 100. \end{cases}$$

Dieses Verhältniss des Arsens zum Kupfer zeigt sich aber nicht, wie es bei dem Viertel-Arsenkobalt und dem Viertel-Arsennickel zwischen dem Arsen und dem Kobalt oder Nickel der Fall ist, constant, wenn die reine Verbindung mit ein wenig Borax entweder auf einer Kohlenkapelle oder auf einem Gaarscherben in der glühenden Muffel bei

Zutritt von Luft behandelt wird, sondern es entweicht, während das Metallkorn mit blanker glänzender Oberfläche sich in einer treibenden Bewegung befindet, mehr oder weniger Arsen dampfförmig, und man hat es sehr bald mit einem Arsenkupfer zu thun, welches eine ganz unbestimmte Zusammensetzung besitzt. Ist dagegen das Viertel-Arsenkupfer mit mehr oder weniger Halb-Arsenkobalt oder Halb-Arsennickel verbunden, und man behandelt eine solche Verbindung auf einer Kohlenkapelle in der glühenden Muffel, so verwandelt sich, während die Arsenmetalle von Kobalt und Nickel sich in Viertel-Arsenmetalle umändern, das Viertel-Arsenkupfer durch Abgabe von einer nur gewissen Menge Arsens, in Sechstel-Arsenkupfer, welches zusammengesetzt ist, aus

$$Cu_6\,As = \begin{cases} 1 \text{ Atom} = 1 \,.\, 937{,}5 = 937{,}5 \text{ oder } 28{,}26 \text{ Arsen und} \\ 6 \text{ Atome} = 6 \,.\, 396{,}6 = \underline{2379{,}6} \quad \text{„} \quad \underline{71{,}74} \text{ Kupfer.} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad 3317{,}1 \qquad\quad 100. \end{cases}$$

Dieses Verhältniss des Arsens zum Kupfer bleibt nun bei Abscheidung der mit dem Arsenkupfer verbundenen, leichter oxydirbaren, Arsenmetalle von Kobalt und Nickel auf dem Gaarscherben so lange constant, als noch eine geringe Menge von Arsennickel vorhanden ist. Sobald sich aber die letzten Antheile von Arsennickel trennen, verflüchtiget sich auch schon ein geringer Theil des dem Kupfer angehörigen Arsens mit, und es ist daher nicht möglich, aus dem Gewichte des zurück bleibenden Ar-

senkupfers den Betrag an reinem Kupfer durch Rechnung zu finden. Man ist deshalb genöthiget, das zurückbleibende Arsenkupfer für sich auf einer Kohlenkapelle in der glühenden Muffel so lange dem Zutritt der Luft auszusetzen, bis das Arsen durch Verflüchtigung entfernt ist, worüber weiter unten bei der Bestimmung des Kupfergehaltes in kobalt- und nickelhaltigen Substanzen speciell gesprochen werden soll. Berechnet man dann aus dem Gewicht des Kupferkornes den Betrag an Sechstel-Arsenkupfer, und zieht diesen Betrag von der Summe des Gewichtes der Verbindung von Viertel-Arsennickel und Sechstel-Arsenkupfer ab, so ergiebt sich das Gewicht des Viertel-Arsennickels, welches vom Arsenkupfer durch Verschlackung getrennt wurde. Der Betrag an reinem Nickel lässt sich dann leicht durch Rechnung finden.

II. Verzeichniß derjenigen Erze und Producte, welche nach dem sub III. beschriebenen Verfahren auf trocknem Wege quantitativ auf Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth untersucht werden können.

Zu den Substanzen, die nach dem unten beschriebenen Verfahren auf trocknem Wege quantitativ auf Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth untersucht werden können, gehören folgende:

1. *alle Kobalt- Nickel- und Kupfererze*, in denen die Metalle an Arsen oder an Schwefel, oder als Oxyde an Säuren gebunden, und die Erztheile selbst mit mehr oder weniger erdigen Theilen gemengt sein können.

2. *alle kobalt- und nickelhaltigen Hütten- und Kunstproducte* und zwar:

a. nickel- und kobalthaltiges Schwarzkupfer, welches oft noch Blei, Arsen, Antimon, Zink und Eisen enthält. Auch kann von den Kunstproducten das aus Kupfer, Zink und Nickel zusammengesetzte Argentan, so wie das aus Kupfer und Zink bestehende Messing hierher gezählt werden.

b. Kobaltspeise von den Blaufarbenwerken, die hauptsächlich aus Arsennickel und Arsenkobalt mit eingemengtem Wismuth besteht, und zuweilen Arseneisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber enthält.

c. verschiedne andere Speisen, die beim Verschmelzen nickel- und kobalthaltiger Silber-, Blei und Kupfererze, so wie nickel- und kobalthaltiger Hüttenproducte, neben andern Producten erzeugt werden, und die in den meisten Fällen aus Arsenmetallen von Eisen, Nickel und Kobalt in sehr veränderlichen Verhältnissen bestehen, auch mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Eisen, Kupfer, Blei, Antimon, Zink und Silber gemengt sind.

d. nickel- und kobalthaltige Roh-, Blei- und Kupfersteine, welche Producte beim Verschmelzen nickel- und kobalthaltiger Silber-, Blei- und Kupfererze fallen und hauptsächlich aus verschiedenen Schwefelmetallen in sehr veränderlichen Verhältnissen bestehen, so wie auch mit mehr oder weniger Arsenmetallen gemengt oder verbunden sind. Es besteht z. B. der aus silberarmen, kiesigen Erzen erzeugte Rohstein wesentlich aus Schwefeleisen, verbunden mit grösseren oder geringeren Mengen anderer Schwefelmetalle, namentlich mit Schwefelblei Schwefelkupfer, Schwefelzink, Schwefelantimon und Schwefelsilber; und wenn die Erze Nickel oder Kobalt enthielten, finden sich auch diese Metalle, entweder an Arsen oder an Schwefel gebunden, darin. Der Bleistein besteht in den meisten Fällen hauptsächlich aus Schwefelmetallen von Eisen, Blei und Kupfer, verbunden mit mehr oder weniger Schwefelzink, Schwefelantimon und Schwefelsilber; waren die verschmolzenen Erze oder Producte aber nicht frei von Nickel oder Kobalt, und haben sich diese Metalle nicht in Verbindung mit Arsen und Arseneisen etc. als Speise ausgeschieden, so enthält er auch grössere oder geringere Mengen Arsen- und Schwefelmetalle von Nickel oder Kobalt. Der Kupferstein, welcher entweder aus Schwefelmetallen von Kupfer und Eisen allein in veränderlichen Verhältnissen besteht, oder noch mit Schwefelmetallen von Blei, Zink, Antimon und Silber verbunden sein

kann, enthält ebenfalls bisweilen Arsen- und Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt.

e. Gekrätz aus Argentanfabriken. Dieses besteht der Hauptsache nach aus Schwefelkupfer; es enthält aber mehr oder weniger Arsen- oder Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt, so wie geringe Mengen von Eisen und Blei an Schwefel gebunden. Auch finden sich sehr oft bedeutende Beimengungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium, schwefelsaure Alkalien, Tiegelmasse und Kohle darin.

f. nickel- und kobalthaltige Schlacken, deren Bestandtheile sehr variiren, je nach dem sie beim Verschmelzen blei- und kupferhaltiger gerösteter Producte auf Schwarzkupfer, oder beim Verblasen unreiner Schwarzkupfer auf dem grossen Gaarheerde, oder beim Gaarmachen des Kupfers oder bei andern Arbeiten gefallen sind.

III. Beschreibung eines systematischen Verfahrens zur Ausmittelung des in Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege.

Das Verfahren bei Ausmittelung des in vorgenannten Erzen und Producten befindlichen Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Blei- oder Wismuth-Gehaltes auf trocknem Wege, zerfällt im Allgemeinen in acht Abtheilungen und zwar:

1. in das Rösten derjenigen Substanzen, welche Schwefelmetalle oder schwefelsaure Metalloxyde enthalten;

2. in das Arseniciren oder in die Umänderung der entweder beim Rösten gebildeten freien und resp. basisch arsensauren Metalloxyde von Kobalt, Nickel, Kupfer und Eisen, soweit es bei letzterem möglich ist, oder der in andern von Schwefelmetallen und schwefelsauren Metalloxyden freien Substanzen, sowohl im regulinischen als im oxydirten Zustande vorhandenen, genannten Metalle, in Arsenmetalle;

3. in die Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle zu einem Korne und Abscheidung des Bleies oder Wismuthes, als ein für sich bestehendes Product, durch Schmelzung mit geeigneten Zuschlägen;

4. in die Trennung des Arseneisens und des Zinks von den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers durch ein oxydirendes Schmelzen auf dem Gaarscherben;

5. in die Entfernung des bei den Arsenmetallen von Kobalt, Nickel und Kupfer noch im Ueberschuss vorhandenen Arsens durch Verflüchtigung;

6. in die Abscheidung des Arsenkobalts von den Arsenmetallen des Nickels und Kupfers durch ein oxydirendes Schmelzen und Bestimmung des Kobaltgehaltes;

7. in die Abscheidung des Arsennickels vom Arsenkupfer durch ein oxydirendes Schmelzen; und endlich

8. in die Verflüchtigung des Arsens vom Kupfer, und Bestimmung des Kupfer- und Nickelgehaltes.

Die Anzahl dieser Abtheilungen kann sich nur in solchen Fällen vermindern, wenn z. B. die Röstung bei irgend einer Substanz wegfällt, wie dies beim Schwarzkupfer, dem Argentan und den Schlacken, oder überhaupt bei solchen Substanzen der Fall ist, die frei von Schwefelmetallen und schwefelsauren Metalloxyden sind, oder wenn das eine oder das andere der genannten Metalle gar nicht vorhanden ist. Eisen findet sich fast stets in den zu probirenden Substanzen; es wird daher auch, mit Ausnahme bei Argentan von guter Qualität, wo blos eine Abscheidung von Zink erforderlich ist, allemal auf eine Abscheidung von Arseneisen Rücksicht zu nehmen sein. Eben so verhält es sich mit einem Gehalt an Kobalt, sobald Nickel in der Substanz vorhanden ist, weil es wenig Nickelerze giebt, die ganz frei von Kobalt sind; es wäre denn, dass man es mit Hüttenproducten zu thun hätte, die in Folge eines vorher abgeschiedenen Kobaltgehaltes sich frei von diesem Metalle zeigten. Aber nicht immer ist es der Fall, dass eine merkliche Menge von Nickel gegenwärtig ist, wenn das Erz ein reines Kobalterz ist. In diesem Falle kann sich, bei Abwesenheit von Kupfer, alles Arsenmetall, von welchem man noch nicht weiss, ob es blos aus Arsenkobalt oder aus einem Gemisch von diesem Arsenmetalle und Arsennickel besteht,

bis auf die letzte Spur verschlacken, ohne dass Anzeichen zum Vorschein kommen, die für die Anwesenheit von Arsennickel sprechen; dies kommt indessen nur sehr selten vor, weil gewöhnlich etwas Nickel vorhanden ist, und sei es auch noch so wenig. Ist die Substanz frei von Kupfer, so braucht in diesem Falle eine Verschlackung des Arsennickels nicht vorgenommen zu werden, und das Verfahren reducirt sich dabei auf 7 Abtheilungen. Ist eine kupfer- und bleihaltige Substanz frei von Nickel und Kobalt, so vereinfacht sich das Verfahren noch weit mehr.

Gehen wir nun zur speciellen Betrachtung der einzelnen Abtheilungen über, so folgt

1. das Rösten derjenigen Substanzen, welche Schwefelmetalle oder schwefelsaure Metalloxyde enthalten.

Diese Arbeit zerfällt in ein Vorrösten und in ein Gutrösten.

a. Das Vorrösten.

1 Probircentner der bei 80° Reaum. getrockneten und fein aufgeriebenen Substanz wird in einem mit Röthel ausgestrichenen Röstscherben S. 9, in der rothglühenden Muffel unter den bekannten Vorsichtsmassregeln so lange oxydirend geröstet, bis die pulverförmige Probe nach wiederholtem Aufreiben in einem eisernen Mörser S. 14, und nochmaligem Anglühen, weder Dämpfe von arseniger Säure, noch einen Geruch nach schwefliger Säure ausgiebt, wenn man den Röstscherben auf einige Augen-

blicke aus der Muffel heraus hebt. Bestand nun die Substanz vor der Röstung z. B. aus einer Verbindung von Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelblei und enthielt sie ausser diesen Schwefelmetallen noch Schwefelzink und Schwefelantimon, sowie Arsenmetalle von Nickel und Kobalt, so hat sich bei einer solchen oxydirenden Röstung das Schwefeleisen grösstentheils in freies und ein wenig basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt; die Schwefelmetalle von Kupfer und Blei haben sich dagegen in schwefelsaure Metalloxyde umgeändert; das Schwefelzink hat sich in freies und schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt; das Schwefelantimon ist in Antimonoxyd und antimonige Säure zersetzt worden, von welchen Oxyden das erstere sich verflüchtigt hat, und das letztere, die antimonige Säure, wegen ihrer Feuerbeständigkeit zurück geblieben ist; und die Arsenmetalle von Nickel und Kobalt haben sich anfangs in basisch arsenigsaure, später aber in basisch arsensaure Metalloxyde umgeändert.

Wäre in der Substanz vor der Röstung vielleicht ein Theil des Eisens an Arsen gebunden gewesen, so würde sich dasselbe hauptsächlich nur in Oxyd verwandelt haben. Hätte sie das Blei an Selen gebunden enthalten, so würde sich alles Selenblei in basisch selenigsaures Bleioxyd umgeändert haben, vorausgesetzt, dass die Rösthitze im Anfange nicht

so stark war, dass sich ein Theil des schweroxydirbaren Selenbleies verflüchtigen konnte.

Obgleich in vielen Erzen und Hüttenproducten, welche mehr oder weniger Eisen enthalten, sich auch öfters ein Gehalt an Mangan mit findet, so kann aber dieses leicht oxydirbare Metall hier ganz unberücksichtigt bleiben, weil es durch Verschlackung eher abgeschieden wird, als die Bestimmung des Kobalt-, Nickel- und Kupfergehaltes erfolgt.

b. Das Gutrösten.

Die vorgeröstete Probe wird mit circa 60 Probirpfund gepülvertem kohlensaurem Ammoniak im eisernen Mörser sorgfältig zusammengerieben, das Gemenge auf den Röstscherben zurück gebracht, und die im Mörser hängen gebliebenen Theile mit Hülfe eines kleinen Haarpinsels nachgestrichen. Hierauf wird, nach dem das Gemenge mit dem Einwieglöffel von oben und von der Seite so zusammengedrückt worden ist, dass dasselbe eine halbkugelförmige Gestalt angenommen hat, der Röstscherben wieder in die rothglühende Muffel gesetzt. Durch das beigemengte, in der Hitze flüchtige Salz werden die beim Vorrösten gebildeten schwefelsauren Metalloxyde, mit Ausnahme des schwefelsauren Bleioxydes, vollkommen zerlegt, und es bleiben nach der Verflüchtigung des sich bildenden schwefelsauren und des im Ueberschusse zu gesetzten kohlensauren Ammoniaks, nur freie Metalloxyde von Eisen, Kupfer, Zink und Antimon (letzteres als antimonige

Säure) zurück. Da aber schwefelsaures Bleioxyd nicht so leicht durch kohlensaures Ammoniak zerlegt wird, so bleibt gewöhnlich der grösste Theil desselben unverändert zurück; dies schadet indessen weniger, als wenn die andern schwefelsauren Metalloxyde unzerlegt bleiben.

Enthält die vorgeröstete Probe basisch selenigsaures Bleioxyd, so wird dieses durch kohlensaures Ammoniak zwar nicht zerlegt, es findet aber später bei der Schmelzung der Probe mit schwarzem Fluss und Boraxglas eine Ausscheidung des Bleies statt, während sich Selenkalium bildet.

Die beim Vorrösten gebildeten basisch arsensauren Oxyde des Kobalts und Nickels werden durch kohlensaures Ammoniak ebenfalls nicht zerlegt, sondern bleiben als solche zurück, und zwar, wie besondere Versuche gezeigt haben, als Neuntel-arsensaure Salze $= 9\,CoO, AsO_5$ mit 74,58 CoO u. 25,42 AsO_5 u.
$9\,NiO, AsO_5$ mit 74,61 NiO u. 25,39 AsO_5,
von welchen das erstere eine fast schwarze und das leztere eine hell-bräunlich-gelbe Farbe besitzt, die einen Stich ins Grüne hat. Sind Kobalt und Nickel in der zu probirenden Substanz an Schwefel gebunden, so verändern sie sich beim Vorrösten zum Theil in basisch schwefelsaure Salze, diese werden aber beim Gutrösten in freie Oxyde verwandelt.

Man kann das Gutrösten zwar auch mit Anwendung einer Kohlenstoff reichen, schwer verbrenn-

lichen Substanz z. B. mit reinem Graphit bewirken, wie man dies häufig bei Kupferproben zu thun pflegt, um die gebildeten schwefelsauren Metalloxyde zu reduciren, und während der Graphit von oben nach unten langsam verbrennt, bei wieder beginnender Oxydation den Schwefel als schweflige Säure zu verflüchtigen; allein, es ist dann auch wieder mehr Zeit erforderlich, als bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak, wo die Hitze sogleich einwirkt, wenn die Probe in die Muffel gesetzt wird, und die Zersetzung der schwefelsauren Salze von oben nach unten rasch vorwärts schreitet.

Durch eine solche doppelte Röstung, wie sie im Vorhergehenden beschrieben worden ist, werden in der Regel alle Substanzen, die wegen eines Gehaltes an Schwefel oder Schwefelsäure geröstet werden müssen, zu einer Umänderung der gebildeten Oxyde in Arsenmetalle, vollkommen vorbereitet; es finden indessen aber auch Ausnahmen statt, und zwar a, wenn ein kupferhaltiges Erz viel Schwerspath beigemengt enthält, oder b, ein solches aus einem Gemenge von Schwefelmetallen und Kalkspath besteht, und c, man es mit einer Substanz zu thun hat, die Schwefelkalium, Schwefelnatrium oder schwefelsaure Alkalien etc. enthält, wie z. B. kupfer- und nickelhaltiges Gekrätz aus Argentanfabriken. In allen 3 Fällen bleibt bei der Röstung zu viel Schwefelsäure zurück, weil der Schwerspath sich nicht verändert, der Kalkspath sich in Gyps ver-

wandelt, und die alkalischen Schwefelmetalle in schwefelsaure Alkalien umgeändert werden.

Da nun ein zu hoher Gehalt an Schwefelsäure in einer gerösteten Probe in so fern nachtheilig ist, als sich später bei der Schmelzung mit schwarzem Fluss etc. Schwefelkalium bildet, welches zu einer Verschlackung von Kupfer Veranlassung giebt, so ist es zweckmässig, solche Erze, die viel Schwerspath, Gyps oder Kalkspath beigemengt enthalten, vor der Röstung erst nach dem als bekannt vorauszusetzenden Verfahren auf Rohstein (Lech) zu verschmelzen, wodurch eine Trennung der erdigen Gemengtheile von den metallischen Teilen bewirkt wird. Zu diesem Behuf beschickt man von kiesigen oder solchen Erzen, in denen die Metalle an Schwefel oder an Arsen gebunden sind, 1 Probircentner mit:

1 Probircentner Boraxglas,
1 „ „ Kali- oder Natronglas (Fenster- oder Pouteillenglas) und
10 Probirpfund Kolophonium.

Das Ganze reibt man im Mörser gut durcheinander, schüttet das Gemenge in eine Probirtute, überdeckt es noch mit ungefähr 3 Probircentnern Kochsalz, versieht die Probirtute mit einem Deckel und setzt sie $^1/_2$ Stunde lang in die stark geheitzte Muffel oder wendet ein $^3/_4$stündiges Windofenfeuer an.

Enthält ein mit Schwerspath oder Gyps gemengtes Erz die Metalle im oxydirten Zustande,

entweder als freie Oxyde oder an Säuren gebunden, so reibt man das Erz, je nachdem es arm oder reich an reducirbaren Metalloxyden ist, im Mörser zuerst mit 10 bis 30 Probirpfund metallischem Arsen zusammen, um eine Bildung von Arsenmetallen zu bewirken, mengt hierauf die für kiesige Erze angegebene Beschickung, von Boraxglas, Kali- oder Natronglas und Kolophonium hinzu, bringt das Gemenge in eine Probirtute, überdeckt es mit Kochsalz und setzt die Probirtute mit einem Deckel versehen, der nöthigen Schmelzhitze aus.

Obgleich bei einer solchen Stein- oder nach Befinden Speisebildung die schädlichen erdigen Gemengtheile verschlackt werden, so bildet sich aber bei schwefelreichen Erzen in Folge einer Einwirkung von Schwefel auf den Borax, leicht etwas Schwefelnatrium, welches mit in den Rohstein übergeht und demselben die Eigenschaft ertheilt, an der Luft zuzerfallen. Der Gehalt an Schwefelnatrium lässt sich aber sehr leicht entfernen, wenn man das geschmolzene Rohsteinkorn im Stahlmörser zerkleint, im eisernen Mörser vollends fein reibt und das Pulver auf einem kleinen Filtrum so lange mit heissem Wasser auswäscht, bis das vom Filtrum ablaufende Wasser auf geröthetes Lackmuspapier eine alkalische Reaction nicht mehr hervor bringt.

Den ausgelaugten Rohstein trocknet man sogleich auf dem Filtrum und bringt ihn, in dasselbe eingewickelt, auf den Röstscherben. Ist der Metall-

gehalt des zu probirenden Erzes gering, so ist es zweckmässig, die Probe auf Rohstein doppelt oder dreifach einzuwiegen, und die Rohsteinkörner zu pulverisiren und das Pulver derselben gemeinschaftlich weiter zu behandeln.

Kupferhaltiges Gekrätz kann, wenn es Schwefelkalium etc. enthält, auf eine andere leichtere Weise zur Röstung vorbereitet werden. Man braucht nur 1 Probircentner des bei 80° Reaum. getrockneten fein gepülverten Gekrätzes in einer Porzellanschale mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt worden, so lange unter öfterem Umrühren in der Wärme zu behandeln, bis die Anfangs sich getrübte Flüssigkeit klar geworden ist, hierauf dieselbe mit Ammoniak im geringen Ueberschuss zu versetzen, ein wenig Schwefelammonium hinzuzufügen, und das Ganze wieder so lange im Sandbade zu erwärmen, bis die über der pulverförmigen Substanz stehende, unklare Flüssigkeit wieder vollkommen klar erscheint. Trennt man jetzt die Flüssigkeit, welche alles in dem Gekrätz befindlich gewesene Alkali enthält, durch Filtration von der pulverförmigen Masse, wäscht letztere mit heissem Wasser aus und trocknet dieselbe auf dem Filtrum, so kann sie dann sogleich mit dem Filtrum auf den Röstscherben gebracht und geröstet werden.

2. Das Arseniciren oder die Umänderung der, entweder beim Rösten gebildeten, freien und resp. basisch arsensau-

ren Metalloxyde von Kobalt, Nickel Kupfer und Eisen, oder der in andern von Schwefelmetallen und schwefesauren Metalloxyden freien Substanzen, sowohl im regulinischen als im oxydirten Zustande vorhandenen, genannten Metalle in Arsenmetalle.

Musste die Substanz wegen eines Gehaltes an Schwefel oder Schwefelsäure geröstet werden, wie dies fast ohne Ausnahme mit den Kobalt-, Nickel- und Kupfererzen und allen solchen Hüttenproducten der Fall ist, die nicht ganz frei von Schwefelmetallen oder schwefelsauren Metalloxyden sind, so wird die gut geröstete Probe mit 1 Probircentner metallischem Arsen, S. 19, sorgfältig und zugleich mit der nöthigen Vorsicht, dass ein Einathmen von Arsenstaub vermieden werde, im Mörser zusammengerieben, das Gemenge in eine Probirtute geschüttet, diese mit einem Deckel verdeckt in die rothglühende Muffel gesetzt, und in derselben bei Abschluss von Luftzutritt circa 8 bis 10 Minuten lang stehen gelassen. Die freien Oxyde des Kupfers und Bleies, so wie die basisch arsensauren Oxyde des Kobalts und Nickels reduciren sich auf Kosten des zugesetzten metallischen Arsens und vereinigen sich, während Arsensuboxyd und arsenige Säure frei werden, mit einem Theil des letztern Metalles zu Arsenmetallen und zwar zu Cu_4 As, Pb_4 As, Co_2As und Ni_2 As; das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Bleioxyd

verwandelt sich in Schwefelblei und das Eisenoxyd grösstentheils in metallisches Eisen, welches sich mit einem Theil des Arsens zu Arseneisen $= Fe_2$ As verbindet, der übrige Theil des Eisenoxydes wird dagegen nur in Oxyd-Oxydul umgeändert.

Enthält die geröstete Probe Zinkoxyd, so bleibt dieses ganz unverändert; enthält sie dagegen antimonige Säure, so wird dieselbe grösstentheils reducirt und in Arsenantimon umgeändert; und enthält sie Wismuthoxyd, so wird dieses reducirt und in arsenhaltiges Wismuth verwandelt.

Da das im Ueberschuss zugesetzte Arsen sich verflüchtiget, so öffnet man nach Verlauf von ungefähr 8 Minuten die Muffel und sieht nach, ob aus der verdeckten Probirtute zwischen der Mündung und dem Deckel noch brennende Arsendämpfe entweichen, oder nicht. Im erstern Falle lässt man die Tute noch eine Zeit lang stehen, im letztern aber nimmt man sie heraus und lässt sie mit aufliegendem Deckel erkalten.

Hat man es mit Substanzen zu thun, die frei von Schwefelmetallen und schwefelsauren Salzen sind oder nur Spuren davon enthalten, wie z. B. nickel- und kobalthaltiges Schwarzkupfer, Argentan, nickel- und kobalthaltige Schlacken etc., bei welchen Producten die Röstung wegfällt, so verschafft man sich die zu einer Probe mehr als nöthige Quantität in einem hinreichend fein zertheilten Zustande auf die Weise, dass man die dehnbaren Metallverbindungen ent-

weder durch Lamelliren und Zerschneiden der Lamellen mit einer Schere, oder mit Hülfe einer groben Feile, und die Schlacken durch Zerreiben in der eisernen Reibschale zertheilt. Ist dies geschehen, so wiegt man von der zertheilten Metallverbindung — ½ Probircentner, und von der gepülverten Schlacke 1 Probircentner zur Probe ab, und behandelt die abgewogene Menge mit 1 Probircentner darunter gemengten metallischen Arsens in einer verdeckten Probirtute gerade so, wie es im Vorhergehenden für eine geröstete Probe beschrieben worden ist. Das Arsen verbindet sich dabei mit den in der Substanz befindlichen Metallen sehr leicht, und wenn die Substanz hauptsächlich aus Metalloxyden besteht, so werden die auf diese Weise reducirbaren reducirt und in Arsenmetalle umgeändert. Sind die gebildeten Arsenmetalle sehr leicht schmelzbar, so bekommt man bisweilen ein geschmolzenes Korn, im Gegentheil aber nur eine stark gesinterte Masse.

Obgleich ein Probircentner metallisches Arsen für manche Probe ein zu grosses Quantum ist, so habe ich aber gefunden, dass man bei der Umänderung der resp. Metalle und Metalloxyde in Arsenmetalle, allemal sicherer verfährt, wenn man einen Ueberschuss von Arsen anwendet, weil leicht ein Theil des Arsens sich zeitiger verflüchtiget, ehe noch die zur Bildung von Arsenmetallen hinreichend hohe Temperatur vorhanden ist.

3. Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle zu einem Ganzen und Ausscheidung des Bleies oder Wismuthes als ein für sich bestehendes Product, durch Schmelzung mit geeigneten Zuschlägen.

Ist die mit metallischem Arsen behandelte Probe in der Probirtute erkaltet, so erscheint sie in den meisten Fällen, vorzüglich wenn der Gehalt an Eisen oder an erdigen Theilen bedeutend ist, als eine stark zusammengebackne Masse, die sich mit dem eisernen Röstspatel in mehrere Stücke zertheilen lässt; ist sie dagegen reich an Kupfer oder Nickel und Kobalt, und arm an Eisen und erdigen Gemengtheilen, so bildet sie eine stark gesinterte, oder schon halb geschmolzene Masse, die sich jedoch leicht und vollkommen vom Boden der Probirtute ablösen lässt; seltner findet sie sich als ein vollkommen geschmolzenes Korn. Zeigt sich die Probirtute ohne Risse, und giebt einen hellen Ton von sich, wenn man sie mit dem eisernen Röstspatel hie und da beklopft, so kann sie ohne Weiteres zum Zusammenschmelzen der gebildeten Arsenmetalle angewendet werden; zeigt sie aber das Gegentheil, so schüttet man die zerstückte, gesinterte, oder halbgeschmolzene Masse, welche von Erzen in den meisten Fällen vorzugsweise aus einem Gemenge von Arsenmetallen, Eisenoxyd-Oxydul und erdigen Theilen, und von Hüttenproducten gewöhnlich aus einem Gemenge von Arsenmetallen und mehr oder

weniger Eisenoxyd-Oxydul bestehet, in eine neue Probirtute und beschickt sie wie folgt:

a, zur möglichst vollkommenen Abscheidung des Bleies im rein metallischen Zustande, fügt man der mehr oder weniger stark gesinterten Masse, je nach der ungefähren Höhe des Bleigehaltes 10 — 20 Pfund metallisches Eisen, S. 20, bei und überschüttet beides in der Probirtute

b, mit einem Gemenge, welches aus 2 Probircentner schwarzem Fluss und — $^1/_2$ bis 1 Probircentner Boraxglas besteht. Mit der Quantität des Boraxglases steigt man nur in solchen Fällen bis zu 1 Probircentner wenn die Substanz frei von erdigen Gemengtheilen ist, damit bei der Schmelzung die sich zu einem Korne vereinigenden Arsenmetalle mit genug Schlacke dedeckt werden; denn fehlt es an erdigen Gemengtheilen, so vereinigt sich der schwarze Fluss mit dem Kochsalze, welches noch als Decke angewendet wird, und trägt wenig oder gar nichts zur Schlackenbildung bei. Enthält dagegen die Substanz eingemengte erdige Theile, z. B. Quarz, Silikate von Erden etc., so dient das Kali des schwarzen Flusses in Gemeinschaft mit dem Boraxglase als Auflösungs- oder Verschlackungsmittel für dieselben, und es wird bei einem geringeren Zuschlag von Boraxglas ebenfalls die nöthige Menge von Schlacke gebildet. Die im Grossen aufbereiteten Erze, welche in den meisten Fällen dergleichen erdige Gemengtheile enthalten, bedürfen daher, auser

der sich gleichbleibenden Quantität von schwarzem Fluss, auch nur eines Zuschlags von $^1/_2$ Probircentner Boraxglas, während die meisten Hüttenproducte 1 Probircentner dieses Flussmittels erfordern.

Das Gemenge von schwarzen Fluss und Boraxglas bedeckt man

c, mit circa 3 Probircentner gereinigtem Kochsalz, S. 17, legt

d, auf dieses ein Stückchen weiche Holzkohle von wenigstens 0,5 Cubikzoll Grösse, und versieht die Probirtute mit einem Deckel.

Die Schmelzung kann entwender in der Muffel oder auch in einem Wind- oder Zugofen geschehen. Bewirkt man sie bei einer Temperatur, bei welcher Kupfer zu schmelzen beginnt, so ist die Probe in der Muffel in Zeit von circa 25 bis 30 Minuten vollkommen geschmolzen; im Windofen dauert es aber länger, weil die nöthige Hitze erst dann vorhanden ist, wenn sämmtliche Kohlen in Brand gerathen sind. Wird die Schmelzung in der Muffel bewirkt, so muss man die Temperatur ebenfalls, wie es im Windofen von selbst geschieht, nur nach und nach steigern.

Ist die Probe lange genug der nöthigen Hitze ausgesetzt gewesen, wozu allerdings die Erfahrung das sicherste Anhalten darbietet, so hebt man die Probirtute aus dem Feuer und stellt sie zum Erkalten hin.

Ist die Probirtute erkaltet, so wird sie vorsichtig zerschlagen und das unter der gutgeflossnen Schlacke befindliche Korn von Arsenmetallen, an welchem sich entweder unten, oder, wie es am meisten der Fall ist, an der Seite das aus einer bleihaltigen Substanz ausgeschiedene metallische Blei vereinigt befindet, entfernt.

Die Schlacke erscheint entweder schwarz oder dunkelgrün von einem Gehalt an Eisenoxydul und besitzt einen glasigen Bruch; die Kochsalzdecke besitzt wegen eines geringen Kohlengehaltes eine hell- bis dunkelgraue Farbe; und hat man bei der Beschickung der Probe reine Ingredienzien angewendet, so ist die Schlacke sowohl, als auch die Kochsalzdecke frei von Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei. Erscheint die Kochsalzdecke roth und riecht hepatisch, wenn man sie mit Wasser befeuchtet, oder bringt auf einer stark befeuchteten Silbermünze einen schwarzen Fleck hervor, so ist dies ein Beweis, dass das Kochsalz nicht frei von schwefelsauren Salzen war, und dass sich in diesem Falle Schwefelnatrium gebildet hat. Bemerkt man eine solche rothe Färbung in der Kochsalzdecke bei einer kupferhaltigen Probe, so kann man auch sicher darauf rechnen, dass etwas Kupfer verschlackt ist, welches sich hauptsächlich in der Kochsalzdecke befindet. Wendet man z. B. bei einer Probe, die gegen 25—30 Procent Kupfer enthält, ein unreines Kochsalz als Decke an, in welchem gegen 8 Procent wasserfreie, schwe-

felsaure Salze (Glaubersalz und Bittersalz) enthalten sind, so finden sich in der roth gefärbten Kochsalzdecke zwischen 2 und 3 Procent Kupfer als Schwefelkupfer in Verbindung mit Schwefelnatrium. Es ist desshalb auch anzurathen, das für dergleichen Proben nöthige Kochsalz nach dem S. 17 beschriebenen Verfahren zu reinigen.

Was nun die mechanische Trennung des Bleies von den Arsenmetallen betrifft, so wird dasselbe, wenn es an der Seite sitzt, entweder mit einer Kneifzange oder, wenn dies nicht leicht geht, mit einem Messer von der spröden Verbindung der Arsenmetalle vorsichtig nach und nach getrennt. Befindet es sich aber an dem untern Theil der zum Korne geschmolzenen Arsenmetalle, und zwar so, dass die angeführte mechanische Trennungsweise sich nicht anwenden lässt, so zerkleint man das spröde Arsenmetallkorn entweder im Stahlmörser S. 14, oder, in Ermangelung eines solchen, in dem eisernen Röstmörser, legt aber in beiden Fällen das geschmolzene Metallkorn so ein, dass das ausgeschiedne Blei sich oben befindet. Durch einige vorsichtige Schläge und resp. Stösse mit der Mörserkeule zerspringt das Arsenmetallkorn unter dem Blei in mehrere Stücke und letzteres wird so weit frei, dass es dann leicht von den ihm noch anhängenden Arsenmetalltheilen im Mörser befreiet und hierauf ausgewogen werden kann.

In den meisten Fällen zeigt sich das abgeschiedne Blei vollkommen dehnbar; enthält es aber Antimon, welches Metall sich ebenfalls ausscheidet, so zeigt es einen gewissen Grad von Härte und eine damit in Verbindung stehende mehr oder weniger auffallende Sprödigkeit. Uebrigens enthält es fast alles in der Probe befindlich gewesene Silber, dagegen aber kein, oder nur eine Spur von Kupfer, selbst wenn der Kupfergehalt in der zu probirenden Substanz bedeutend ist. — Dass man das Gewicht des ausgewogenen Bleies, wenn man von Metalllegirungen, z. B. Schwarzkupfer, Argentan etc. nur — $^1/_2$ Probircentner zur Probe abgewogen hat, doppelt rechnen muss, um es in Procenten zu erfahren, und man dies bei der Bestimmung der Gehalte der andern noch vorhandenen Metalle ebenfalls zu berücksichtigen hat, versteht sich von selbst. — War es zur Trennung des Bleies nöthig, die Arsenmetalle im Mörser zu zerstossen, so wickelt man dieselben fest in Papier ein und legt sie, zur weitern Behandlung im Feuer, einstweilen bei Seite. Sehr zweckmässig ist es, die Arsenmetalltheile vor dem Einwickeln in Papier, erst mit einigen Probirpfunden Kolophoniumpulvers zu vermengen, welches beim Einschmelzen der zum Theil zu Pulver zerkleinten Arsenmetallverbindung zur Trennung des Arseneisens durch ein oxydirendes Schmelzen, die andern Arsenmetalle auf diese Zeit vor einer möglichen theilweisen Oxydation schützt.

Der Gehalt an Blei lässt sich auf vorbeschriebene Weise eben so vollständig ausscheiden und genau bestimmen, als durch eine directe Probe auf trocknem Wege, und in manchen Fällen, namentlich bei kupferhaltigen Hüttenproducten, noch mit grösserer Zuverlässigkeit; auch gewährt dieses Verfahren den Vortheil, dass man bei der Ausmittelung eines Kobalt- und Nickelgehaltes sicher ist, einen solchen nicht durch eine Beimischung von etwas Blei zu hoch zu bekommen.

Ist die Substanz frei von Blei, enthält aber vielleicht einige Procent Wismuth, wie dies zuweilen bei Kobalterzen und der Kobaltspeise der Fall ist, so wird dieses Metall durch einen Zuschlag von metallischem Eisen bei der Vereinigung der Arsenmetalle zu einem Ganzen ebenfalls abgeschieden, nur lässt es sich wegen seiner Sprödigkeit nicht mit solcher Sicherheit von den Arsenmetallen auf mechanische Weise trennen, wie das dehnbare Blei. Setzt man der Probe indessen sogleich bei der Vermengung mit Arsen 10 bis 20 Pfund gekörntes Probirblei zu, und wendet dann bei der Beschickung der Probe zur Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle durch Schmelzung, einen Zuschlag von 15, 20 bis 25 Pfund metallischem Eisen an, so scheidet sich das Wismuth gemeinschaftlich mit dem Bleie aus, und das Uebergewicht zeigt den ungefähren Gehalt an Wismuth an.

Bis zu welchem Grade von Genauigkeit man den Gehalt an Wismuth auf diesem Wege ermitteln kann, habe ich bereits S. 26 angegeben.

4. **Trennung des Arseneisens und des Zinks von den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers durch ein oxydirendes Schmelzen auf dem Gaarscherben.**

Die vom Blei, oder von der Legierung von Blei und Wismuth mechanisch befreiete Verbindung der verschiedenen Arsenmetalle, wird auf einen in der heissen Muffel bereit stehenden Gaarscherben, S. 10, auf welchem die nöthige Menge von Boraxglas (50 bis 75 Probirpfund) bereits eingeschmolzen worden ist, bei hoher Hitze und verschlossner Muffelöffnung schnell zum Treiben gebracht, dann bei geöffneter Muffel und der gerade nöthigen Temperatur, bei welcher sich das Arseneisen langsam unter Bildung von Oxydhäutchen oxydirt und diese sich im Boraxglase verschlacken, so lange im Treiben erhalten, bis alles Arseneisen abgeschieden ist, und das von der flüssigen Schlacke umgebene Metallkorn eine blanke Oberfläche bekommt und Arsendämpfe auszustossen anfängt.

Diese letztere Erscheinung beruht darauf, dass, während das Arseneisen sich oxydirt und im Boraxglase verschlackt, von den andern zurückbleibenden Arsenmetallen, namentlich von denen des Kobalts und Nickels, ein Theil des mit dem Eisen verbundenen Arsens zurückgehalten wird, sich aber nach völliger Entfernung des Eisens mit dem vielleicht

ausserdem noch im Ueberschusse vorhandenen Arsen zu verflüchtigen bestrebt. So wie die bezeichneten Erscheinungen eintreten, muss die Probe aus dem Feuer genommen und zur Abkühlung hingestellt werden. Ist sie soweit erkaltet, dass man sie ohne Gefahr in Wasser vollends abkühlen kann, so thut man dies, — jedoch mit Vorsicht, damit das Metallkorn nicht in Stücke zerspringt, — und trennt, nachdem man den Gaarscherben auf dem Amboss durch einige leichte Hammerschläge vorsichtig gespalten hat, das Metallkorn von der Schlacke, was fast von selbst geschieht, sobald die Probe in Wasser gekühlt worden ist.

Ist in den Arsenmetallen eine so grosse Menge von Arseneisen vorhanden, dass 75 Probirpfund Boraxglas nicht ausreichen, alles basisch arsenigsaure Eisenoxyd-Oxydul, welches gebildet wird, aufzunehmen, wie dies z. B. der Fall ist, wenn eine für sich schon eisenreiche Substanz zur Abscheidung eines Bleigehaltes mit einem Zusatz von metallischem Eisen noch eisenreicher gemacht wird, so verwandelt sich das Boraxglas nach und nach in eine schwer schmelzbare Schlacke, die, noch ehe alles Arseneisen abgeschieden ist, mit einem Male starr wird und verursacht, dass sich das Metallkorn mit einer Kruste überzieht. Tritt dieser Fall ein, so nimmt man die Probe aus dem Feuer, lässt sie erkalten, trennt hierauf das noch eisenhaltige Metallkorn vom Scherben und der Schlacke und setzt

die Abscheidung des Arseneisens auf einem neuen Gaarscherben mit einer hinreichenden Menge von Boraxglas bis zur Beendigung fort.

Sind mit den Arsenmetallen ausser Eisen noch andre leicht oxydirbare und zugleich flüchtige Metalle verbunden, wie namentlich Zink und Antimon, so werden diese mit dem Arseneisen zugleich, theils durch Verflüchtigung, theils durch Verschlackung abgeschieden. War die Substanz frei von Eisen, enthielt aber Zink, wie dies z. B. mit dem Argentan der Fall ist, so wird das Zink auf dieselbe Weise von den Arsenmetallen des Nickels und Kupfers getrennt, wie ein Gehalt an Eisen. Da indessen das Argentan nicht immer ganz frei von Eisen ist, so wird dieses als Arseneisen mit dem Zink gleichzeitig verschlackt, was man auch an der schwarzen Farbe des Boraxglases wahrnehmen kann.

Da die Abscheidung des Arseneisens von den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers, so einfach sie übrigens ist, doch die Aufmerksamkeit des Probirers in sofern sehr in Anspruch nimmt, als bei unrichtiger Behandlung der Probe im Feuer leicht geringe Verluste von den andern Arsenmetallen, namentlich vom Arsenkupfer entstehen können, welches, wenn z. B. die Arsenmetalle zu langsam eingeschmolzen werden, leicht einen Theil seines Arsengehaltes abgiebt, und sich dann theilweise oxydirt und verschlackt, so will ich noch einige Regeln angeben, die bei der Trennung des Arseneisens

durchaus befolgt werden müssen, wenn man die Probe fehlerfrei fertigen will. Zuerst muss, wie ich bereits oben erwähnt habe, die Verbindung der verschiedenen Arsenmetalle auf dem, mit glühenden Kohlen umgebenen, sowie mit der nöthigen Menge von Boraxglas versehenen, und bis fast zum Weissglühen erhitzten Gaarscherben bei starker Hitze und verschlossner Muffel schnell eingeschmolzen und zum Treiben gebracht werden, damit den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers jede Gelegenheit zur Oxydation und einer damit verbundenen Verschlackung entzogen wird. Bemerkt man nach Verlauf von 1—2 Minuten beim Oeffnen der Muffel, dass die Probe eine blanke, vielleicht dampfende Oberfläche besitzt, so rückt man den Gaarscherben behutsam der Muffelöffnung etwas näher, legt einige kleine glühende Kohlen vor und lässt nun die Verschlackung des Arseneisens bei der gerade nöthigen Temperatur erfolgen. Die richtige Temperatur erkennt man an dem Verhalten der Probe; es muss nämlich die Oxydation des Eisens durch Bildung kleiner Oxydhäutchen auf der Oberfläche und der Uebergang derselben in das Boraxglas deutlich sichtbar sein. Ist dies nicht der Fall, so steht die Probe zu heiss; überzieht sich dagegen die ganze Oberfläche mit Oxyd, so steht die Probe entweder zu kühl, oder es findet zu viel Luftzutritt statt. Ein Starrwerden der Probe muss man ganz zu vermeiden suchen, weil beim Wieder-

antreiben derselben in höherer Temperatur auf einem und demselben Gaarscherben leicht Metallverluste damit verbunden sind. Geschieht es, so ist es am zweckmässigsten, die Probe herauszunehmen, und die noch eisenhaltige Verbindung der verschiedenen Arsenmetalle auf einem neuen Gaarscherben zu behandeln. Hört die Bildung von Oxydhäutchen auf der Oberfläche des treibenden Metalls auf, ohne dass die Probe heisser geworden ist, und beginnt eine Entwickelung von Arsendämpfen, so wird dadurch angedeutet, dass das Arseneisen abgeschieden sei, und die Probe sofort aus dem Feuer genommen werden müsse.

Bei richtiger Behandlung enthält die eisenreiche Schlacke, selbst bei einem hohen Gehalt an Kupfer in der Probe, entweder gar kein verschlacktes Kupfer oder nur eine Spur davon; auch ist sie frei von Nickel und, wenn man die Probe zur rechten Zeit aus der Muffel nahm, auch frei von Kobalt.

5. Entfernung des, bei den vom Eisen befreieten Arsenmetallen, noch im Ueberschuss vorhandenen Arsens durch Verflüchtigung.

Da es zur quantitativen Bestimmung des Kobalts, Nickels und Kupfers unumgänglich nöthig ist, dass diese Metalle nur mit einer solchen Menge von Arsen verbunden sind, mit welcher sie in erhöheter Temperatur constante Verbindungen bilden, nämlich Co_4 As, Ni_4 As und Cu_6 As, so muss der Ueber-

schuss an Arsen, welchen die Arsenmetalle theils selbst enthalten, theils auch bei der Abscheidung des Eisens von diesem Metalle zurückgehalten haben, durch Verflüchtigung entfernt werden. Dies geschieht nun sehr einfach auf einer Kohlenkapelle, deren Anfertigung S. 11 ff. beschrieben worden ist.

Nachdem man die dazu gewählte Kapelle in der Muffel angeglühet hat, setzt man das zu behandelnde Metallkorn, je nachdem es klein oder gross ist, mit — $^1/_2$ bis 1 Probirpfund Boraxglas in dünnes Papier eingewickelt, auf, schmelzt beides bei geschlossener Muffel ein, und wenn das Metall eine glänzende Oberfläche zeigt und dampft, lässt man die Kapelle bei geöffneter Muffel in einer mässigen Temperatur, jedoch bei hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft, so lange stehen, bis man lebhaft aufsteigende Dämpfe von arseniger Säure nicht mehr wahrnimmt, und beim Herausnehmen der Kapelle solche ebenfalls nicht mehr bemerkt. Ist das Metallkorn schon ziemlich gross, so zeigt es, nachdem der Ueberschuss an Arsen entfernt ist, das Bestreben, sich mit einem Oxydhäutchen zu überziehen, was schon S. 39 beim Arsenkobalt erwähnt wurde. Ist es dagegen sehr klein, so lässt sich diese Erscheinung nicht wahrnehmen, weil die geringe Menge von basisch arsenigsaurem Kobaltoxydul, welche sich bildet, sofort von dem Boraxglase aufgenommen, aber auch wieder reducirt wird; man muss daher sich in diesem Falle damit begnügen, wenn beim Herausnehmen

der Kapelle lebhaft aufsteigende Dämpfe von arseniger Säure nicht mehr zu bemerken sind, und das Metallkorn bei einem vorwaltenden Kobalt- oder Nickelgehalt bald mit matter schwarzer Oberfläche erstarrt. Dampft das Metallkorn beim Herausnehmen der Kapelle sehr stark, so muss es noch eine Zeit lang der Einwirkung der Hitze bei Zutritt von Luft ausgesetzt werden. Sind aber die Anzeichen vorhanden, dass das überschüssige Arsen entfernt sei, so wird die Probe zum Erkalten hingestellt, und wenn sie etwas abgekühlt ist, mit der Pincette von der Kapelle genommen und mit ein Paar Tropfen Wassers vollends zum Erkalten gebracht, damit das anhängende Boraxglas, welches gewöhnlich von ein wenig Kobalt blau, oder wenn vielleicht noch Spuren von Eisen vorhanden waren, mehr oder weniger grün gefärbt erscheint, sich leicht trennen lässt.

In wie fern ein Zusatz von wenig Boraxglas bei einer solchen Behandlung überhaupt von Vortheil ist, darüber ist das Nöthige bereits S. 37 mitgetheilt worden.

Noch ist zu erwähnen, dass, wenn die vom Arseneisen befreieten Arsenmetalle hauptsächlich aus viel Arsenkupfer und wenig Arsennickel bestehen, wie dies z. B. bei nickelhaltigem Schwarzkupfer der Fall ist, man die Verbindung nur eine ganz kurze Zeit, und bei niedriger Temperatur, auf der Kohlenkapelle behandeln darf, weil das entstehende Sechstel-Arsenkupfer leicht einen Theil seines Arsengehaltes abgiebt, und,

wenn dieses geschieht, sich dann später ein zu niedriger Gehalt an Nickel herausstellt.

6. **Abscheidung des Arsenkobalts vom Arsennickel und Arsenkupfer, und Bestimmung des Kobalt-Gehaltes.**

Das von der anhängenden Boraxglasperle vollkommen befreiete, aus Co_4 As, Ni_4 As und Cu_6 As bestehende, Metallkorn wird genau ausgewogen und das Gewicht notirt. Zur Abscheidung des Arsenkobalts, welches von den bezeichneten Arsenmetallen am leichtesten oxydirbar ist, trägt man das Metallkorn in Papier eingewickelt, auf einen bereits in der Muffel stehenden, mit glühenden Kohlen umgebenen, bis fast zum Weissglühen erhitzten Gaarscherben, auf welchem auch schon die zur Aufnahme des zu bildenden basisch arsenigsauren Kobaltoxyduls nöthige Menge an Boraxglas (10, 20 — 30 Probirpfund, je nach dem wenig oder viel Arsenkobalt verschlackt werden muss) eingeschmolzen worden ist. Man bringt das Metallkorn bei geschlossener Muffel schnell zum Treiben, rückt dann den Gaarscherben der Muffelöffnung etwas näher, legt einige kleine glühende Kohlen vor und lässt das Arsenkobalt bei einer Temperatur sich verschlacken, die gerade nur so hoch ist, als sie von den treibenden Metallen zur Beibehaltung einer blanken, jedoch nicht spiegelnden Oberfläche verlangt wird, und bei welcher die Beendigung der Abscheidung des Arsenkobalts sofort durch eine Bildung von basisch arsenigsau-

rem Nickeloxydul in Form von Häutchen wahrgenommen werden kann, von welcher letztern Erscheinung S. 47 ff. bereits gesprochen worden ist. Damit sich nun aber weder ein zu hoher Kobaltgehalt, noch ein zu niedriger Nickelgehalt herausstelle, ist es nöthig, genau Acht zu geben, wenn eine Bildung von basisch arsenigsaurem Nickeloxydul eintritt, so dass man die Probe sogleich aus dem Feuer nehmen und dadurch eine Verschlackung von Arsennickel verhindern kann. Verschlackt man das Arsenkobalt bei möglichst niedriger Temperatur, so geschieht es bisweilen, dass das blanke Metallkorn, wenn es klein ist, sich mit einem Male überzieht, wobei man ebenfalls darauf rechnen kann, dass alles Arsenkobalt abgeschieden ist. Hat man Alles richtig beobachtet, so wird, nachdem man die Probe mit Wasser gekühlt hat, das in dem smalteblau gefärbten Boraxglase sitzende Metallkorn auf seiner Oberfläche apfelgrüne Häutchen von basisch arsensaurem Nickeloxydul zeigen, die den Beweis liefern, dass wirklich alles Kobalt abgeschieden ist.

Wird der vorbeschriebene Oxydationsprocess unterbrochen, ehe noch alles Arsenkobalt abgeschieden ist, so ist das zurückbleibende Metallkorn mit einem schwarzen Oxydhäutchen von basisch arsensaurem Kobaltoxydul überzogen. In diesem Falle ist man genöthigt, die Verschlackung des noch vorhandenen Arsenkobalts auf einem neuen Gaarscherben fortzusetzen und zu beendigen.

Das nach Abscheidung des Arsenkobalts zurückbleibende Metallkorn von Arsennickel und Arsenkupfer wird, nachdem es behutsam von dem Gaarscherben und dem anhängenden kobalthaltigen Boraxglase getrennt worden ist, wieder ausgewogen; die Gewichtsdifferenz zeigt dann die Menge des Viertel-Arsenkobalts an, welche abgeschieden wurde.

Da nun in 100 Gewichtstheilen Co_4 As, nach S. 32 61,131 Theile Kobalt enthalten sind, wofür man gerade 61 Theile annehmen kann, so lässt sich der Gehalt an Kobalt aus der abgeschiednen Gewichtsmenge von Co_4 As leicht durch Rechnung finden. Z. B. es hätte eine Verbindung von Co_4 As, Ni_4 As und Cu_6 As (also nach Abscheidung des überschüssigen Arsens) 24,5 Probirpfund gewogen, und nach Abscheidung des Co_4 As hätte das Gewicht des Ni_4 As und Cu_6 As 17,3 Probirpfund betragen, so wären demnach 24,5 — 17,3 = 7,2 Pfund Co_4 As abgeschieden worden, die folgendem Gehalt an Kobalt entsprechen:

$$100 : 61 = 7,2 : x$$

$$x = \frac{61 \cdot 7,2}{100} = 4,4 \text{ Procent Kobalt.}$$

Sind die von einander zu trennenden Arsenmetalle frei von Kobalt, so findet zwar, nachdem die letzten Antheile des Arseneisens sich von den andern Arsenmetallen durch Oxydation getrennt haben, dieselbe Erscheinung statt, wie sie oben beschrieben worden ist, nämlich, dass sich mit einem Male eine

blanke Oberfläche bildet, und Arsendämpfe ausgestossen werden; allein, nachdem das bei den, vom Eisen befreieten Arsenmetallen noch im Ueberschusse vorhandene Arsen durch Verflüchtigung auf einer Kohlenkapelle entfernt ist, und man das Metallkorn zur Abscheidung eines vermeintlichen Kobaltgehaltes wieder mit Boraxglas auf dem Gaarscherben behandelt, bildet sich nach dem Einschmelzen, sobald die Probe in eine niedrigere Temperatur gebracht wird, auf der auf kurze Zeit blank gewordenen Oberfläche sofort basisch arsenigsaures Nickeloxydul. So wie man dieses bemerkt, nimmt man die Probe aus dem Feuer, sieht nach dem Erkalten des Gaarscherbens nach, ob eine blaue Färbung des Boraxglases von einer Spur vielleicht vorhandenen Kobalts entstanden ist, oder ob das Glas schon bräunlich von verschlacktem Nickel erscheint, und setzt dann die Trennung des Arsennickels vom Arsenkupfer auf einem neuen Gaarscherben bis zur Beendigung fort.

7. Abscheidung des Arsennickels vom Arsenkupfer.

Die nach Abscheidung des Arsenkobalts in Form eines Kornes zurückbleibende Verbindung von $Ni_4 As$ und $Cu_6 As$ wird ebenfalls mit Boraxglas auf einem Gaarscherben in der Muffel des Probirofens einer oxydirenden Schmelzung ausgesetzt, wie zur Abscheidung des Arsenkobalts. Die Trennung des Arsennickels vom Arsenkupfer kann jedoch nicht in allen Fällen bei einer und derselben Temperatur

vorgenommen werden, weil die Quantitätsverhältnisse zwischen dem leicht schmelzbaren Arsenkupfer und dem strengflüssigeren Arsennickel bei verschiedenen Proben oft ganz verschieden sind. So darf z. B. die Trennung einer geringen Menge Arsennickels von einer viel grösseren Menge Arsenkupfers durchaus nicht bei einer so hohen Temperatur geschehen, als die Trennung einer grossen Menge Arsennickels von einer kleinern Menge Arsenkupfers, weil man, wegen der Leichtflüssigkeit des letztern Arsenmetalles, bei zu hoher Temperatur nicht im Stande sein würde, die Erscheinungen hervorzubringen, welche die Beendigung der Verschlackung des Arsennickels anzeigen. Man treibt daher das Gemisch der beiden Arsenmetalle in einer demselben entsprechend hohen Temperatur schnell an, und rückt dann den Gaarscherben der, mit einigen glühenden Kohlen 1½ bis höchstens 2 Zoll hoch ausgelegten Muffelöffnung nach und nach so nahe, bis das Arsennickel sich unter Bildung von Oxydhäutchen verschlackt. Ist die Menge des Arsenkupfers gegen die des Arsennickels sehr bedeutend, um so näher muss man den Gaarscherben der Muffelöffnung bringen, und so umgekehrt. Sind die Mengen beider Arsenmetalle ziemlich gleich, und bilden ein Korn, welches zur Abscheidung des Arsennickels eine längere Zeit im Feuer verweilen muss, so ist man genöthigt, in der Maſse, als das Verhältniss zwischen der Menge des Arsenkupfers und der des Arsennickels sich

verändert, den Gaarscherben von Zeit zu Zeit der Muffelöffnung immer näher zu rücken, vorausgesetzt, dass die Temperatur in der Muffel noch von derselben Höhe ist, wie vorher.

Findet bei der niedrigsten Temperatur, die man zur Verschlackung des Arsennickels anwenden kann, auf der blank werdenden Oberfläche eine Bildung von Oxydhäutchen nicht mehr statt, und fängt die Probe an, Arsendämpfe auszustossen, so ist dies ein Zeichen, dass alles Arsennickel entfernt ist. Diese Erscheinung tritt zwar ebenfalls ein, wenn die Temperatur zu hoch ist, aber nur zu zeitig; die Oberfläche erscheint in diesem Falle spiegelblank, und es ist das Arsenkupfer noch nicht frei von Arsennickel. Ist wenig Arsennickel mit viel Arsenkupfer verbunden, und man treibt diese Verbindung bei einer zu hohen Temperatur an, so kann sich das Arsennickel verschlacken, ohne dass eine Oxydbildung wahrzunehmen ist. Die Probe erscheint in einem solchen Falle spiegelnd blank, fängt nach Abscheidung des Arsennickels an zu dampfen, aber sich auch bald auf der Oberfläche mit Oxydhäutchen zu bedecken, die aus basisch arsenigsaurem Kupferoxydul bestehen, welches sich in basisch arsensaures Kupferoxyd verwandelt und sich in dem Boraxglase mit grüner Farbe verschlackt.

Es geht also hieraus hervor, dass man bei der Trennung des Arsennickels vom Arsenkupfer Ursache hat, sein Augenmerk hauptsächlich auf die Tempe-

ratur zu lenken, und dieselbe von entsprechender Höhe anzuwenden.

Ist die Trennung des Arsennickels vom Arsenkupfer erfolgt, so dass das zurückbleibende Arsenkupfer eine blanke Oberfläche zeigt und Arsendämpfe ausstösst, so wird die Probe fofort aus der Muffel genommen und, da das Arsenkupfer sehr leicht schmelzbar ist, auch im flüssigen Zustande an freier Luft noch fort Dämpfe von arseniger Säure entwickelt, mit Wasser so abgekühlt, dass dasselbe nur die untere äussere Seite des Gaarscherbens berührt, damit ein Spritzen des noch nicht erstarrten Metallkornes verhütet, aber doch eine schnelle Abkühlung bewirkt wird. Ist. dass Metallkorn völlig starr, dann kann der ganze Scherben eingetaucht werden.

Das Arsenkupferkorn wird vorsichtig vom Scherben und der Schlacke getrennt, und der Abscheidung des Arsens durch Verflüchtigung unterworfen, wie es weiter unten sub 8 beschrieben werden soll.

Wäre das Arsenkupfer in erhöhter Temperatur für sich nicht so leicht zerstörbar, d. h. hätte es nicht, wie S. 52 gezeigt worden ist, die Eigenschaft, im flüssigen Zustande bei Zutritt von atmosphärischer Luft leicht einen Theil seines Arsengehaltes durch Verflüchtigung abzugeben, so könnte man, da das Gewicht beider Arsenmatalle vor der Trennung des Arsennickels auf der Wage bestimmt worden und die Zusammensetzung des Viertel-Arsennickels

und Sechstel-Arsenkupfers bekannt ist, sogleich den Gehalt an Nickel und Kupfer durch Rechnung finden: da aber das Arsenkupfer bei der Trennung der letztern Antheile des Arsennickels schon einen Theil seines Arsengehaltes abgiebt, und dieser sich noch mehr vermindert, wenn alles Arsennickel abgeschieden ist, so würde eine derartige Berechnung zu ungenauen Resultaten führen. Man ist deshalb genöthigt, das Kupfer durch Verflüchtigung des Arsens in einen, so weit als möglich, reinen Zustand zu versetzen, dieses auszuwiegen, und dann erst den Gehalt an Nickel durch Berechnung zu ermitteln, wie es bereits S. 53 angedeutet worden ist, auch weiter unten beispielsweise gezeigt werden soll.

Gesetzt nun, man hätte es mit einer Substanz zu thun, in welcher zwar Kobalt und Kupfer, aber kein Nickel vorhanden wäre, so würde man, nachdem die derselben angehörigen Metalle in Arsenmetalle umgeändert worden sind, bei der Trennung des Arsenkobalts auch eine Bildung von basisch arsenigsaurem Nickeloxydul nicht wahrnehmen; man müsste sich in diesem Falle blos damit begnügen, die Abscheidung des Arsenkobalts als beendigt anzunehmen, wenn das zurückbleibende Arsenkupfer anfängt zu dampfen, wo dann sofort die Probe aus dem Feuer zu nehmen wäre. Der Gehalt an Kobalt würde sich, wie der an Nickel, durch Berechnung ergeben, wenn das Kupfer von seiner Beimischung an Arsen befreiet worden ist. Uebrigens ist mir we-

der ein Erz, noch ein Hüttenproduct bekannt, welches neben Kobalt und Kupfer nicht auch mehr oder weniger Nickel enthielte.

Ist eine kupferhaltige Substanz frei von Kobalt und Nickel, und besteht daher entweder blos aus einem Kupfererz oder aus einem nickel- und kobaltfreien Kupferhüttenproduct, so hat man es, nachdem das Kupfer und die andern vorhandenen Metalle (zu welchen hauptsächlich ein fast nie fehlender Gehalt an Eisen gehört) in Arsenmetalle verwandelt worden sind, auch ein Gehalt an Blei abgeschieden worden ist, nur mit einer Trennung des Arseneisens, mit Einschluss von mehr oder weniger Zink und Antimon, vom Arsenkupfer und einer Verflüchtigung des Arsens vom Kupfer zu thun.

Die Verbindung der betreffenden Arsenmetalle wird daher nach den S. 80 gegebenen Regeln mit Boraxglas auf dem Gaarscherben so lange behandelt, bis alles Arseneisen durch Oxydation und Verschlackung abgeschieden ist, und das zurückbleibende Arsenkupfer anfängt zu dampfen. Man nimmt die Probe sofort aus der Muffel, kühlt sie ab, und trennt das Arsen vom Kupfer durch Verflüchtigung, wie solches unten beschrieben werden soll.

Hat man es mit kobalt- und nickelhaltigen Substanzen zu thun, die frei von Kupfer sind, was sich sehr bald durch eine qualitative Untersuchung vor dem Löthrohre (nach S. 364 ff. der zweiten Auflage meiner Löthrohr-Probirkunst) ermitteln lässt,

so kann die Verschlackung des nach Abscheidung des Viertel-Arsenkobalts zurückbleibenden Viertel-Arsennickels auch unterbleiben, und man braucht in diesem Falle den Gehalt an Nickel nur aus der Gewichtsmenge des Arsennickels zu berechnen, indem nach S. 46 in 100 Gewichtstheilen Ni_4 As 61,175 Theile Nickel enthalten sind, wofür man ebenfalls auch, wie zur Berechnung des Kobaltgehaltes S. 86, gerade 61 Theile annehmen kann; z. B. man hätte das zurückgebliebene Arsennickelkorn 18,7 Probirpfund schwer gefunden, so würden darin

$$100 : 61 = 18{,}7 : x$$

$$x = \frac{61 \cdot 18{,}7}{100} = 11{,}4 \text{ Probirpfund}$$ oder in der Substanz 11,4 Procent Nickel enthalten sein.

Da indessen die Verschlackung des Arsennickels ein sehr aufhältlicher Oxydationsprozess durchaus nicht ist, und man dieses Arsenmetall von einem Kupfergehalte, der weniger als 1 Procent beträgt, noch mit hinreichender Genauigkeit trennen und das Kupfer dann selbst bestimmen kann, so scheint es in solchen Fällen, wo man nicht ganz gewiss weiss, ob die zu probirende Substanz auch wirklich frei von Kupfer ist, immer rathsam, das Arsennickel zu verschlacken und dabei Acht zu haben, ob etwas Kupfer vorhanden ist, oder nicht.

8. Verflüchtigung des Arsens vom Kupfer und Bestimmung des Kupfer- und Nickel-Gehaltes.

Obgleich das Arsenkupfer, wie es nach der Trennung des Arsennickels zurückbleibt, in erhöhter Temperatur bei Zutritt von atmosphärischer Luft sich nicht constant zeigt, indem das Arsen sich durch Verflüchtigung entfernt, so hält es aber doch nicht allein schwer, die letzten Antheile dieses flüchtigen Metalles vollkommen fortzuschaffen, sondern es ist sogar unmöglich, dieses im Probirofen ganz ohne Verlust an Kupfer zu bewirken. Am leichtesten geschieht es zwar auf die Weise, dass man das Arsenkupfer auf einen in der Muffel stehenden, mit glühenden Kohlen umlegten, stark erhitzten Gaarscherben setzt, auf welchen vorher, nach der Grösse des zu behandelnden Metallkornes 1 bis 2 Probirpfund Boraxglas aufgeschmolzen worden sind, hierauf das Metallkorn schnell zum Treiben bringt, und den Gaarscherben in einer der Grösse des Metallkornes angemessenen Temperatur so lange stehen lässt, bis das Arsen durch Verflüchtigung entfernt ist, und das zurück bleibende Kupferkorn, nach dem dessen Oberfläche eine blaulichgrüne Farbe angenommen hat, sich mit einem Oxydhäutchen überzieht und starr wird; allein, es tritt, trotz des nur sehr geringen Zusatzes von Boraxglas, auch hier der Uebelstand ein, mit dem man bei jeder Gaarkupferprobe zu kämpfen hat, nämlich, dass sich zu viel

Kupfer oxydirt und verschlackt, wodurch ein zu geringer Gehalt an Kupfer ausgebracht und, wenn zugleich eine Bestimmung eines vom Arsenkupfer abgeschiednen Nickelgehaltes erfolgen soll, dafür ein zu hoher Gehalt an Nickel durch Berechnung gefunden wird.

Setzt man das Arsenkupfer ohne Boraxglas auf einen stark erhitzten Gaarscherben, so verflüchtigt sich das Arsen bis auf eine kleine Menge sehr leicht, ohne dass eine Oxydation von Kupfer wahrgenommen werden kann; ist das Arsen aber bis auf eine gewisse kleine Menge entfernt, so dass das Kupfer, je nachdem das Korn gross oder klein ist, etwa noch 4 bis 8 Procent davon enthält, so tritt eine Bildung von basiseh arsenigsaurem Kupferoxydul ein; das sich bildende Salz breitet sich auf dem Gaarscherben aus und verwandelt sich in ein Gemenge von freiem und basisch arsensaurem Kupferoxyd, wodurch ein eben so bedeutender Verlust an Kupfer entsteht, als bei einem Zusatz von Boraxglas. Behandelt man die Probe so lange im Feuer, bis alles Arsen entfernt ist, so hat ein Kupferkorn von circa 30 Pfunden wenigstens 5 Pfund und ein Kupferkorn von ungefähr 3 Pfunden gegen 1 Pfund durch Oxydation verloren.

Setzt man dagegen das Arsenkupfer für sich, d. h. ohne Zusatz von Boraxglas, auf einer Kohlenkapelle der Einwirkung der Hitze und dem Zutritt der atmosphärischen Luft aus, so entfernt sich

— wenn auch etwas langsamer als auf dem Gaarscherben — das Arsen bis auf eine ganz kleine Menge fast ohne Verlust an Kupfer. Man trägt zu diesem Behuf das zu behandelnde Arsenkupferkorn, in dünnes Papier eingewickelt, auf eine bereits in der Muffel angeglühete Kohlenkapelle, verschliesst auf kurze Zeit die Muffelöffnung, rückt nach dem Antreiben die Kapelle der mit kleinen glühenden Kohlen circa $1^1/_2$ Zoll hoch ausgelegten Muffelöffnung ziemlich nahe, und lässt die Probe bei einer Temperatur, welche dieselbe Höhe hat als die bei welcher man Silber auf der Kapelle abtreibt, so lange stehen, bis sich auf der blanken Oberfläche hie und da dünne Oxydhäutchen bilden. Es tritt nämlich ein Zeitpunkt ein, wo die unmittelbare Verflüchtigung des Arsens vom Kupfer aufhört und das noch rückständige Arsen, welches etwa 4 bis 8 Procent des noch nicht gaaren Kupfers ausmacht, sich mit einem Theil des Kupfers gemeinschaftlich zu oxydiren anfängt, und mit demselben basisch arsenigsaures Kupferoxydul bildet. So wie man diese Erscheinung wahrnimmt, rückt man die Kapelle weiter in die Muffel hinein, damit die Probe einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt ist, und beobachtet das flüssige Metallkorn so lange, bis es eine blaugrüne Farbe annimmt, und die sich bildenden Häutchen von basisch arsenigsaurem Kupferoxydul sich nicht mehr von der Mitte der Oberfläche weg zur Seite begeben, sondern auf dem höchsten

Punkt der convexen Oberfläche sich ansammeln. Tritt diese Erscheinung ein, so nimmt man die Probe sofort aus dem Feuer und stellt sie zur Abkühlung hin.

In der Zeit, als die sich auf der Oberfläche bildenden Häutchen von basisch arsenigsaurem Kupferoxydul sich zur Seite begeben, findet ein Verlust an Kupfer nicht statt, weil das entstehende basische Salz durch das aus der Kohlenkapelle in Folge langsamer Verbrennung der Coakstheilchen, sich entwickelnde Kohlenoxydgas unter Abgabe von etwas Arsen durch Verflüchtigung zu arsenhaltigem Kupfer reducirt, und dieses dem Kupferkorne wieder zugeführt wird.

Damit man aber sicher ist, dass das Arsen bis auf eine sehr geringe Menge (die sich nur mit einem grossen Verlust an Kupfer entfernen lässt) abgeschieden werde, lässt man die Probe noch so lange im Feuer stehen, bis sich auf der blaulich grün erscheinenden Oberfläche eine kleine Menge einer unschmelzbaren Masse — die jetzt aus fast reinem Kupferoxydul besteht, — gebildet hat. Es entsteht zwar dadurch ein geringer Verlust an Kupfer, indem das gebildete Kupferoxydul bei der Prüfung des Kupferkornes unter dem Hammer sich vom Kupfer trennt, allein dieser Verlust ist nur so gering, dass er von der beim Kupfer noch vorhandenen geringen Menge von Arsen, gerade gedeckt wird. Die dem Kupfer noch beigemischte Menge von Arsen ist aber nach der Grösse oder Schwere des Kupferkornes

verschieden; sie beträgt, wie wir weiter unten sehen werden, bei einem kleinen Korne, von z. B. 3 Probirpfund Schwere, 0,2 Pfund = 6,7 Procent, und bei einem bedeutend grösseren Korne, von z. B. 50 Probirpfund Schwere, 1,1 Pfund = 2,2 Procent.

Ist das Kupferkorn auf der Kapelle erstarrt, so nimmt man es mit der Pincette heraus, kühlt es in Wasser ab, und prüft es unter dem Hammer auf seine Dehnbarkeit. Es muss nach der Abkühlung in Wasser eine kupferrothe Oberfläche zeigen, und sich unter dem Hammer wenigstens um das Doppelte seines Durchmessers ausplatten lassen, ehe an den Kanten Risse entstehen. Noch andere Kennzeichen, wie namentlich die Farbe und die Textur des Bruchs, sind ohne Werth, weil eine ausserordentlich geringe Menge von Arsen schon hinreichend ist, die Eigenschaften des Kupfers zu verändern.

Hat man die Probe zu zeitig aus dem Feuer genommen, so erscheint die Oberfläche des in Wasser abgekühlten Kupferkornes nicht durchgängig, sondern nur auf der obern Seite kupferroth, an den übrigen Stellen und namentlich an der untern Seite, die mit der Kohlenkapelle unmittelbar in Berührung war, noch grau, und das Kupferkorn bekommt bei der Prüfung auf seine Dehnbarkeit nach wenig Hammerschlägen schon Kantenrisse. Ein Kupferkorn von solcher Beschaffenheit enthält noch zu viel Arsen und muss deshalb einer zweiten Behandlung auf der Kohlenkapelle ausgesetzt werden. Hat man

dagegen die Probe wieder zu lange im Feuer stehen lassen, so ist die oberste Seite des Kupferkornes mit einer zu grossen Menge von Kupferoxydul bedeckt, welches unter dem Hammer abspringt und einen merklichen Verlust an Kupfer verursacht, der durch die beim Kupfer vielleicht noch vorhandene geringe Menge von Arsen durchaus nicht gedeckt wird. Ein Kupferkorn von solcher Beschaffenheit ist daher zu verwerfen.

Obgleich in der Regel verlangt wird, dass das zur Bestimmung des, in irgend einer Substanz befindlichen Kupfergehaltes, durch die trockne Probe ausgebrachte Kupferkorn alle Eigenschaften des gaaren, d. h. von andern Stoffen völlig freien, Kupfers besitzen müsse, so kann diese Regel aber nicht befolgt werden, sobald es darauf ankommt, den Kupfergehalt im Probirofen allein mit möglichster Schärfe auszumitteln und zugleich auch einen Gehalt an Nickel mit zu bestimmen, weil, wenn das Kupferkorn auf einem Gaarscherben rein dargestellt werden soll, ein merklicher Verlust an Kupfer durch Verschlackung, wie bereits erwähnt, nicht zu vermeiden und eine Zurechnung nicht sicher genug ist.

Der Verfasser zieht es daher vor, das Arsenkupfer auf einer Kohlenkapelle so lange zu behandeln, bis das Arsen bis auf eine so geringe Menge verflüchtiget ist, dass der durch Oxydation einer kleinen Menge Kupfers entstehende Verlust gerade gedeckt wird, und zwar um so mehr, als, wie mehr-

fach angestellte Versuche mit Arsenkupfer gezeigt haben, sich dies bei einiger Uebung mit grosser Sicherheit ausführcn lässt.

Zum Beweis, dass sich der Kupfergehalt auf diese Weise ziemlich genau herausstellt, und dass die beim Kupfer noch vorhandene Beimischung an Arsen nicht bedeutend ist, mögen nachstehende Resultate mehrerer direct mit Arsenkupfer, von bekannter Zusammensetzung, angestellter Proben dienen, die Herr Marhold auf Veranlassung des Verfassers mit Sorgfalt gefertiget hat.

Zusammensetzung des Arsenkupfers.	Zur Probe verwendetes Arsenkupfer:	Betrag d. darin enthaltenen Kupfers nach d. Berechnung.	Gewicht des ausgebrachten Kupferkornes.	Betrag des beim Kupfer noch vorhandenen Arsens nach directer Untersuchung.
	Probirpfund.	Probirpfund.	Probirpfund.	Probirpfund oder Procent.
38 Arsen 62 Kupfer 100.	5.	3,1	3,2	0,20 oder 6,7
	8.	4,9	4,8	0,30 „ 6,3
	10.	6,2	6,2	0,37 „ 6,0
	30.	18,6	18,1	0,81 „ 4,4
	50.	31,0	31,0	1,17 „ 3,8
	60.	37,2	36,7	1,28 „ 3,5
Arsen 63 Kupfer 100.	70.	44,1	43,8	1,13 „ 2,6
	80.	50,4	50,2	1,10 „ 2,2

Ist man mit dem Gebrauch des Löthrohrs bekannt, so kann man ein auf der Kohlenkapelle von dem grössten Theile des Arsens befreietes Kupferkorn sehr leicht rein darstellen, wenn man dasselbe auf Kohle so lange mit der Oxydationsflamme behandelt, bis die Oberfläche des rotirenden Kornes blaugrün erscheint, und das Korn selbst nach dem Erstarren die dem gaaren Kupfer zukommenden Eigenschaften besitzt. Das Arsen entfernt sich bei Anwendung einer hinreichend starken Oxydationsflamme vollständig und ohne Verlust an Kupfer*). Da indessen nicht jeder Probirer mit der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Dokimasie vertraut ist, so kann dieses Verfahren eine allgemeine Anwendung auch nicht finden, und wir müssen daher bei demjenigen Verfahren stehen bleiben, welches in dem Probirofen die zuverlässigsten Resultate giebt.

---

*) Hierbei ist zu bemerken, dass die Ausmittelung eines Gehaltes an Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth, sobald mehrere der genannten Metalle in Erzen und Producten zusammen vorkommen, analog dem in gegenwärtiger Schrift dargelegten Verfahren, auch mit Hülfe des Löthrohrs mit hinreichender Genauigkeit geschehen kann, und dass dadurch die in der zweiten Auflage meiner „Probirkunst mit dem Löthrohre" S. 597 bis 623 beschriebene Nickel- und Kobaltprobe an Einfachheit gewinnt. D. Verf.

Gesetzt nun, man hätte von irgend einer Substanz 1 Probircentner nach dem bereits bekannten Verfahren behandelt, und endlich ein Kupferkorn zurück behalten, welches 4,6 Probirpfund wöge, so würde dieses Gewicht auch den Gehalt an Kupfer in der zur Untersuchung gekömmenen Substanz nach Procenten bezeichnen.

Gehen wir zu unserem S. 86 angenommenen Beispiel zurück, wo nach Abscheidung von 7,2 Probirpfund Viertel-Arsenkobalt 17,3 Probirpfund einer Verbindung von Viertel-Arsennickel und Sechstel-Arsenkupfer zurückblieben, so dürfen wir jetzt nur den Betrag des aufgefundenen Kupfers durch Rechnung in Sechstel-Arsenkupfer verwandeln, und die Menge desselben von der Summe der Arsenmetalle von Nickel und Kupfer abziehen, um den Betrag an Viertel-Arsennickel zu erfahren; der Gehalt an reinem Nickel lässt sich dann leicht durch Rechnung finden.

Nach S. 52 besteht das Cu_6 As in 100 Gewichtstheilen aus 28,26 Theilen Arsen und 71,74 Theilen Kupfer, wofür man 71,7 Theile Kupfer annehmen kann; die 4,6 Probirpfund Kupfer entsprechen demnach

$$71{,}7 : 100 = 4{,}6 : x$$

$$x = \frac{100 \, . \, 4{,}6}{71{,}7} = 6{,}4 \text{ Probirpfund } Cu_6 \text{ As.}$$

Zieht man diese 6,4 Pfund von der Summe der Arsenmetalle von Nickel und Kupfer an 17,3 Pfun-

den ab, so bleiben 17,3 — 6,4 = 10,9 Pfund Ni_4 As übrig. Da nun in 100 Gewichtstheilen dieser Verbindung nach S. 46 61,175 Theile Nickel enthalten sind, wofür man ebenfalls auch, wie dies schon S. 93 geschehen ist, gerade 61 Theile annehmen kann, so ergeben sich

$$100 : 61 = 10,9 : x$$

$$x = \frac{61 \cdot 10,9}{100} = 6,6 \text{ Procent Nickel.}$$

In der Substanz wären also, ausser einem vielleicht nebenbei mit bestimmten Gehalt an Blei oder Wismuth, aufgefunden worden:

4,4 Procent Kobalt
6,6 „ Nickel und
6,4 „ Kupfer.

IV. Vergleichende Uebersicht der, bei der Untersuchung verschiedener Substanzen auf nassem und trocknem Wege, sich herausgestellten Resultate.

Zur Einführung des im Vorhergehenden beschriebenen systematischen Probirverfahrens für die bei den sächsischen Silberhüttenwerken häufig vorkommenden Betriebsproben, war es nöthig, mit Bestimmtheit zu erfahren, wie sich die Resultate der Untersuchung irgend eines Erzes oder Hüttenproductes nach diesem Verfahren zu den Resultaten

der Untersuchung derselben Substanzen auf nassem Wege verhalten. Es wurden deshalb ausser mehreren synthetischen Proben (zu welchen man verschiedene Metalle dem Gewichte nach vereinigt anwandte) auch verschiedene Erze und Producte, deren Bestandtheile entweder schon auf analytischem Wege genau ausgemittelt waren, oder auf diesem Wege erst zur Ausmittelung gelangten, nach dem Verfahren auf trocknem Wege zum Theil vom Verfasser selbst, zum Theil von unparteiischen, zuverlässigen Probirern untersucht. Bei der Vergleichung der sich auf beiden Wegen herausgestellten Resultate ergab sich, dass, als man mit dem Verfahren auf trocknem Wege vollkommen vertraut war, reine Zuschläge und den richtigen Feuersgrad anwandte, eine grosse Uebereinstimmung statt fand.

Zur Vergleichung der erlangten Resultate mögen schliesslich einige der untersuchten Substanzen zum Anhalten dienen; wobei jedoch bemerkt werden muss, dass auf einen vorhandenen Silbergehalt in diesen Substanzen hier keine Rücksicht genommen worden ist.

Benennung und Bezeichnung der untersuchten Substanz.		Metalle, deren Gehalt bestimmt wurde.	Auf nassem Wege.	Auf trocknem Wege.		Anmerkungen.
			Procent.	Procent.	Procent.	
			Nach dem Verfasser.	N. Herrn Liebscher.	N. Herrn. Marhold.	
Zu Schlich gezogenes Kobalterz von Markus Röhling Fdgr. in Annaberg. Aus einem Gemenge von Speiskobalt, Schwefelkies, Quarz u. geringen Mengen von Wismuth, Arsenkies u. Kupferkies bestehend.		Kobalt.	4,34	3,7	3,9	
		Nickel,	6,93	7,0	7,1	
		Wismuth,	3,01	3,0	2,8	
		Kupfer.	0,41	Spur.	Spur.	
			N. Herrn Th. Richter.			
Rohstein von der König Antons Hütte bei Schwarzenberg. Dieses Product bestand hauptsächlich aus Schwefeleisen, verbunden mit Schwefelmetallen von Blei, Kupfer etc. und Arsenmetallen v. Nickel und Kobalt.	№1.	Blei,	4,78	5,0	5,0	Der Kupfergehalt ist bei der trocknen Probe desh. niedriger ausgefallen, weil beim Schmelzen der Proben ungereinigtes Kochsalz angewendet worden war.
		Kupfer,	3,31	2,5	2,5	
		Nickel,	1 22	1,0	1,0	
		Kobalt.	0,94	1,0	0,9	
	№2.	Blei,	7,12	8,0	7,5	
		Kupfer,	4,63	3,5	3,5	
		Nickel,	1,28	1,4	1,2	
		Kobalt.	1,12	1,2	1,3	